BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND **DORA STERN**

SECHZEHNTER BAND

ISOCYCLISCHE REIHE

AZOVERBINDUNGEN, DIAZOVERBINDUNGEN, AZOXYVERBINDUNGEN, NITRAMINE, NITROSOHYDROXYLAMINE, TRIAZANE, TRIAZENE, HYDROXYTRIAZENE, TRIAZENOXYDE, TETRAZANE, TETRAZENE, PENTAZDIENE, OKTAZTRIENE. C-PHOSPHOR-, C-ARSEN-, C-ANTIMON-, C-WISMUT-, C-SILICIUMVERBINDUNGEN USW.; METALLORGANISCHE VERBINDUNGEN



BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1933

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
GREGOR BRILLANT
GEORG COHN
BARUCH GEHL
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
KONRAD ILBERG
KORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
KARL OTT
OTTO SACHTLEBEN
MARIE STOJANOVÁ
GERTI WILL

Printed in Germany.

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.
(Schluß.)

XII. Azo-Verbindungen.

XIII. Diazo-Verbindungen.

XIV. Azoxy-Verbindungen.

XV. Nitramine und Nitrosohydroxylamine (Isonitramine).

2. Hydroxyphosphine.

3. Phosphinigsäuren.

4. Phosphinsäuren.

3. Arsinigsäuren.

4. Arsinsäuren.

XXVII. C-Wismut-Verbindungen.

Seite

1. Bismutine.

2. Hydroxybismutine.

XXVIII. C-Silicium-Verbindungen.

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4.

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$.

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$.

4. Abkömmlinge der Monosilansäure $HSiO \cdot OH$.

XXIX. C-Zinn-Verbindungen.

1. Verbindung, die vom Typus $R \cdot SnH_3$ ableitbar ist.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

3. Verbindung, die vom Typus $R \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $R \cdot SnHO$ ableitbar ist.

XXX. C-Blei-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_3$ ableitbar sind.

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH(OH)_2$ bezw. $R \cdot PbHO$ ableitbar sind.

XXXI. C-Bor-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot BH \cdot OH$ ableitbar sind.

2. Verbindungen $R \cdot B(OH)_2$ bezw. $R \cdot BO$.

XXXII. C-Thallium-Verbindung.

XXXIII. C-Magnesium-Verbindungen.

1. Verbindung, die vom Typus $R \cdot MgH$ ableitbar ist.

2. Verbindungen $R \cdot Mg \cdot OH$, Hydroxymagnesium-Verbindungen.

XXXIV. C-Calcium-Verbindung.

XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot HgH$ ableitbar sind.

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann.d.Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv für Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneigelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen von LORENZ CRELL	
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol. = absolut
ac. = alicyclisch
äther. = ätherisch
akt. = aktiv
alkal. = alkalisch
alkoh. = alkoholisch
ang. = angular
Anm. = Anmerkung
ar. = aromatisch
asymm. = asymmetrisch
Atm. = Atmosphäre
Aufl. = Auflage
B. = Bildung
Bd. = Band
bezw. = beziehungsweise
D = Dichte
D_4^{16} = Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst. = Darstellung
Dielektr.-Konst. = Dielektrizitäts-Konstante
Einw. = Einwirkung
Ergw. = Ergänzungswerk (zu diesem Handbuch)
F = Schmelzpunkt
gem. = geminal
inakt. = inaktiv
K bezw. k = elektrolytische Dissoziationskonstante
konz. = konzentriert
korr. = korrigiert
Kp = Siedepunkt
Kp_{750} = Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin. = linear
lin.-ang. = linear-angular
m- = meta-
Mol.-Gew. = Molekulargewicht
Mol.-Refr. = Molekularrefraktion
ms- = meso-
n (in Verbindung mit Zahlen) = Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen) = normal
o- = ortho-
opt.-akt. = optisch aktiv
p- = para-
prim. = primär
°/$_0$ = Prozent
Prod. = Produkt
racem. = racemisch
s. = siehe
S. = Seite
sek. = sekundär
s. o. = siehe oben
Spl. = Supplement
Stde., Stdn. = Stunde, Stunden
stdg. = stündig
s. u. = siehe unten
symm. = symmetrisch
Syst. No. = System-Nummer[1])
Temp. = Temperatur
tert. = tertiär
Tl., Tle., Tln. = Teil, Teile, Teilen
V. = Vorkommen
verd. = verdünnt
vgl. a. = vergleiche auch
vic. = vicinal
Vol. = Volumen
wäßr. = wässerig
Zers. = Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

ZWEITE ABTEILUNG.

ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(SCHLUSS.)

XII. Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus R·N:NH ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10–11, § 12a.)

Nomenklatur. Für Azo-Verbindungen, in denen durch die Azobrücke zwei Moleküle derselben Verbindung verknüpft erscheinen, sind Namen gebräuchlich wie:

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$: Azobenzol;

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: p.p′-Azotoluol;

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: m.p′-Azotoluol;

$(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$: 4.4′-Azo-m-xylol;

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7$: 1.1′-Azonaphthalin, α.α′-Azonaphthalin;

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$: m.m′-Azophenetol;

$OHC \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$: p.p′-Azobenzaldehyd;

$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$: o.o′-Azobenzoesäure.

Der Name Azobenzol dient auch als Ausgangspunkt für die Benennung von Derivaten, z. B.:

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot Br$: 4-Brom-azobenzol;

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$: 4-Methyl-azobenzol;

$CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$: 2.2′-Dinitro-4.4′-dimethyl-azobenzol;

(Strukturformel) : 3-Oxy-azobenzol;

(Strukturformel) : 6′-Oxy-3′-methyl-azobenzol-dicarbonsäure-(2.6);

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$: 4-Methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′).

Analoges gilt für Azonaphthaline, z. B.:

(Strukturformel) : 1.4.1′.4′-Tetramethyl-[2.2′-azonaphthalin];

(Strukturformel) : 1′-Chlor-2-oxy-[1.2′-azonaphthalin].

Eine derartige Bezeichnungsart wird aber unmöglich, wenn durch die Azobrücke zwei Kohlenwasserstoffe, die verschiedenen Reihen zugehören, verknüpft werden. Verbindungen dieser Art kann man benennen, indem man die Namen der beiden Kohlenwasserstoffe durch den Ausdruck azo verbindet, z. B.:

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_2H_5$: Äthanazobenzol, Benzolazoäthan.

Sind wegen der Möglichkeit von Isomerien Stellungsbezeichnungen erforderlich, so kann man diese anbringen, indem man einen Rest R·N:N—, z. B.:

$C_6H_5\cdot N:N-$: Benzolazo;
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N-$: o-, m- und p-Toluolazo;
$C_{10}H_7\cdot N:N-$: α- und β-Naphthalinazo

wie eine substituierende Gruppe behandelt; so ergeben sich Bezeichnungen wie:

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$: β-Benzolazo-β-nitro-propan;
$C_6H_5\cdot N:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$: γ-Benzolazo-α-propylen;

(Strukturformel) : 1-o-Toluolazo-naphthalin.

Diese Benennungsart eignet sich auch für den Fall, daß mehrere solche Gruppen in ein Molekül eintreten, z. B.:

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_7$: 1-Benzolazo-4-α-naphthalinazo-benzol;

(Strukturformel) : 4.6-Bis-benzolazo-m-xylol.

Auf analoge Weise können auch viele Azoderivate von Phenolen, Aminen, Carbonsäuren u. dgl. benannt werden, z. B.:

(Strukturformel) : 4-o-Toluolazo-naphthol-(1);

(Strukturformel) : 4-Benzolazo-N.N-dimethyl-naphthylamin-(1);

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot CO_2H$: Benzolazoameisensäure;

[Strukturformel] : 2.4-Bis-[2-brom-benzolazo]-phenol.

In komplizierteren Fällen würde dieses Verfahren aber unübersichtliche Namen geben. Zu leichter verständlichen Bezeichnungen gelangt man hier, wenn man die durch Azobrücken verknüpften Verbindungen der Reihe nach mit ihren gebräuchlichen Namen anführt, die Verknüpfung jedesmal durch Zwischenschaltung des Ausdruckes azo kenntlich macht und zur Stellungsbezeichnung vor und hinter den Ausdruck azo je eine Ziffer setzt, durch welche der Eingriff der Azogruppe in die betreffenden Verbindungen kenntlich gemacht wird. Diese „bezifferte Azobrücke" wird in diesem Handbuch zur deutlicheren Kennzeichnung in gebrochene Klammern, z. B. -⟨4 azo 1⟩- eingeschlossen. Beispiele:

[Strukturformel] : m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2);

[Strukturformel] : [3.5-Dinitro-anisol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2);

[Strukturformel] : [2-Nitro-anilin]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)];

[Strukturformel] : Diphenyl-⟨4 azo 4⟩-phenol;

[Strukturformel] : Diphenylmethan-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2);

[Strukturformel] : m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-[di-naphthyl-(2)-amin];

[Strukturformel] : Anthrachinon-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin];

[Strukturformel] : [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2);

[Strukturformel] : Anilin-⟨3 azo 2⟩-anilin-⟨5 azo 4⟩-phenylen-diamin-(1.3);

NH₂ … ·N:N·⟨⟩—⟨⟩·N:N· … OH; SO₃H … SO₃H : [Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)]-⟨2 azo 4⟩-diphenyl-⟨4′ azo 2⟩-[naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)];

OH … ·N:N·⟨⟩·N:N·⟨⟩·N:N·⟨⟩ … OH : [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2).

Die Verbindung

HO·⟨⟩·N:N·⟨⟩—⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH

würde nach dem eben genannten Verfahren den Namen

[Naphthol-(1)]-⟨4 azo 4⟩-diphenyl-⟨4′ azo 4⟩-naphthol-(1)

erhalten. Derartig symmetrisch gebaute Bis-azo-Verbindungen (Disazoverbindungen) lassen sich indessen etwas einfacher bezeichnen, z. B. obige Verbindung als

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)].

Analog sind zu nennen:

HO … ⟨⟩—⟨⟩·N:N·⟨⟩ (OH) … —N:N : Diphenyl-2.4′-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)];

NH₂, CH₃, CH₃, NH₂ … ·N:N·⟨⟩—⟨⟩·N:N· … SO₃H, HO₃S, SO₃H, SO₃H : [3.3′-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′)]-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)].

Verbindungen wie:

$C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$,

für die sich nach den vorangehenden Methoden zwar korrekte aber wenig anschauliche Namen wie etwa 1^1-Benzolazo-1^1-oxo-toluol ergeben, können bequem benannt werden, indem man sie als Derivate von Diimid HN:NH betrachtet, obige Verbindung also

Benzoyl-phenyl-diimid

nennt. Diimid-Namen werden auch den Verbindungen R·N:NH gegeben, die wie z. B.:

$C_6H_5\cdot N:NH$: Phenyldiimid

im System dieses Handbuches die Grundverbindungen darstellen, von denen die Verbindungen R·N:N·R′ erst als Derivate abgeleitet werden (vgl. „Leitsätze", Bd. I, S. 10–11, § 12a). Ferner eignen sich die Diimid-Namen auch zur Benennung von Verbindungen, in denen HN:NH nur auf der einen Seite durch eine kohlenstoffhaltige, auf der anderen Seite aber durch eine anorganische Gruppe substituiert ist, z. B.:

$C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_3H$: N-Phenyl-diimid-N′-sulfonsäure.

Analog ist zu nennen:

$C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$: N′-Benzolsulfonyl-N-phenyl-diimid.

Für diese Verbindungen sind wegen ihrer nahen Beziehungen zu den Diazo-Verbindungen $R\cdot N_2\cdot OH$ Diazo-Namen üblich:

Benzoldiazosulfonsäure und Benzoldiazophenylsulfon.

Ähnlich ist auch die Bezeichnung Diazocyanide für Verbindungen R·N:N·CN.

Als eine besondere Klasse von Azo-Verbindungen erscheinen die Formazyl-Verbindungen $\frac{R\cdot N:N}{R'\cdot NH\cdot N}>C\cdot R''$. Von v. PECHMANN, *B.* **25**, 3177 und von BAMBERGER, *B.* **25**, 3207 ist der Name Formazyl dem häufig in Verbindungen auftretenden Radikal $\frac{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}>C-$

gegeben, die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!CH$ also z. B. Formazylwasserstoff genannt worden. Für eine Nomenklatur, die auch Verbindungen umfaßt, in denen die N-ständigen Phenyle ganz oder teilweise durch andere Gruppen (Tolyl, Naphthyl usw.) ersetzt sind, ist es notwendig, worauf schon BAMBERGER, *B.* **25**, 3207 und v. PECHMANN, *B.* **27**, 1683 Anm. hingewiesen haben, den Ausdruck Formazyl für das unsubstituierte Radikal $\begin{matrix}HN:N\\ H_2N\cdot N\end{matrix}\!>\!C—$ zu verwenden; die Verbindung $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!CH$ ist danach N.N′-Diphenyl-formazylwasserstoff zu nennen. Zu einer noch weiterer Anwendbarkeit fähigen Nomenklatur gelangt man, wenn man alle Formazyl-Verbindungen von der hypothetischen Grundverbindung $\begin{matrix}HN:N\\ H_2N\cdot N\end{matrix}\!>\!CH$ Formazan ableitet. Der N.N′-Diphenyl-formazylwasserstoff ist danach als N.N′-Diphenyl-formazan zu bezeichnen. Entsprechend den dargelegten Prinzipien ergeben sich für die nachfolgenden Formazyl-Verbindungen folgende Namen:

$\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!CH$: N.N′-Di-p-tolyl-formazan, N.N′-Di-p-tolyl-formazylwasserstoff;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N\end{matrix}\!>\!CH$: N-Phenyl-N′-p-tolyl-N′-acetyl-formazan, N-Phenyl-N′-p-tolyl-N′-acetyl-formazylwasserstoff;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_3$: N.N′-Diphenyl-C-methyl-formazan, N.N′-Diphenyl-formazylmethan;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$: N.N′-Diphenyl-C-benzyl-formazan;

$\begin{matrix}C_{10}H_7\cdot N:N\\ C_{10}H_7\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot CO\cdot CH_3$: N.N′-Di-α-naphthyl-C-acetyl-formazan, N.N′-Di-α-naphthyl-formazylmethylketon;

$\begin{matrix}C_6H_4Br\cdot N:N\\ C_6H_4Br\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$: N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-formazan-C-carbonsäure-äthylester, N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-formazylameisensäure-äthylester;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot CN$: N.N′-Diphenyl-C-cyan-formazan, N.N′-Diphenyl-formazylcyanid;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot NO_2$: N.N′-Diphenyl-C-nitro-formazan;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot SO_3H$: N.N′-Diphenyl-formazan-C-sulfonsäure;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot N:N\cdot C_6H_5$: [N.N′-Diphenyl-N-acetyl-formazan]-azo-benzol;

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot C\!<\!\begin{matrix}N:N\cdot C_6H_5\\ N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$: Bis-[N.N′-diphenyl-formazyl].

Für $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_5$: N.N′.C-Triphenyl-formazan, N.N′-Diphenyl-formazylbenzol

wird in der Originalliteratur meist der verkürzte Name Formazylbenzol gebraucht. Zur Benennung von dessen zahlreichen Derivaten hat WEDEKIND, *B.* **31**, 474 Anm. 3 die drei Benzolkerne durch römische Ziffern in folgender Weise unterschieden:

$$\begin{matrix}III\ C_6H_5\cdot N=N\\ II\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_5\ I$$

Im Sinne dieser WEDEKINDschen Bezeichnung sind zu nennen:

$\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (SO₃H in m-Stellung) : Formazylbenzol-Im-sulfonsäure,

$\begin{matrix}HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{=}N\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_5$ (CO₂H jeweils in m-Stellung) : Formazylbenzol-IIm·IIIm-dicarbonsäure.

Für

$$H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N \gg C\cdot C_6H_5 \text{ (mit } C_6H_5\cdot N:N \text{)}$$: N-Phenyl-N'-guanyl-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-guanyl-formazylbenzol

hat WEDEKIND, *B.* **30**, 444, 446 den Namen Guanazylbenzol vorgeschlagen und dessen zwei Benzolkerne ähnlich wie oben durch römische Ziffern bezeichnet:

$$\overset{\text{II}}{} \; \begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N \\ H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N \end{matrix} \gg C\cdot C_6H_5 \;\; \text{I}$$

Es ergibt sich so z. B. der Name:

$$\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N \\ H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N \end{matrix} \gg C\cdot C_6H_5$$: IIm-Nitro-guanazylbenzol.

Die bisher erörterten Bezeichungen für Formazyl-Verbindungen reichen noch nicht aus zur Unterscheidung von Isomeren wie:

I. $$\begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N \\ C_{10}H_7\cdot NH\cdot N \end{matrix} \gg C\cdot C_6H_5$$ und II. $$\begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix} \gg C\cdot C_6H_5.$$

Hier kann man nach einem Vorschlag von BAMBERGER, *B.* **25**, 3207 das der Azogruppe angehörende Radikal durch ein zugefügtes a, dasjenige der Hydrazongruppe durch ein h kennzeichnen. Die obigen Isomeren heißen danach:

I: N^a-Phenyl-N^h-β-naphthyl-C-phenyl-formazan, a-Phenyl-h-β-naphthyl-formazylbenzol;

II: N^h-Phenyl-N^a-β-naphthyl-C-phenyl-formazan, h-Phenyl-a-β-naphthyl-formazylbenzol.

Strukturisomere Formazyl-Verbindungen, die noch Wasserstoff am Stickstoff enthalten, sind indessen nur in vereinzelten Fällen (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 747ff.; FI., FRÖHLICH, *C.* **1903** II, 427; FI., Privatmitteilung) erhalten worden. v. PECHMANN, *B.* **27**, 1682 und LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119 haben Verbindungen, denen nach ihrer Bildung die Formeln $\begin{matrix} R\cdot N:N \\ R'\cdot NH\cdot N \end{matrix} \gg C\cdot R''$ und $\begin{matrix} R\cdot NH\cdot N \\ R'\cdot N:N \end{matrix} \gg C\cdot R''$ zuzuschreiben wären, identisch befunden. Nach v. PECHMANN, *B.* **28**, 876 handelt es sich hier um eine Tautomerie (Desmotropie) ähnlich der bei Amidinen und Diazoamino-Verbindungen beobachteten.

Literatur zur Benennung der Azo-Verbindungen: HEUMANN, *B.* **13**. 2023; **15**, 813; WALLACH, *B.* **15**, 23, 2812; MELDOLA, *Soc.* **43**, 434ff.; **45**, 109ff.; **47**, 659ff.; SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1887—1890], S. 140; BÜLOW, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, I. Tl. [Leipzig 1897], S. 9; BUCHERER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 390; *C.* **1903** II, 1222; PAULI, Die Synthese der Azofarbstoffe [Leipzig 1904], S. XIV. — *Benennung der Formazyl- und Guanazyl-Verbindungen:* v. PECHMANN, *B.* **25**, 3177; **27**, 1683 Anm.; BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3207; WEDEKIND, *B.* **30**, 444, 446; **31**, 474 Anm. 3.

A. Mono-azo-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-6}N_2 = C_nH_{2n-7}\cdot N:NH$.

1. Phenyldiimid $C_6H_6N_2 = C_6H_5\cdot N:NH$. Das als solches von VAUBEL, *B.* **33**, 1711 beschriebene Produkt ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von FORSTER, WITHERS, *Soc.* **103** [1913], 266 als ein Gemisch aus Anilin und Azidobenzol (Bd. V, S. 276) erkannt worden; vgl. auch VAUBEL, *B.* **46** [1913], 1115; GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 1529.

Azo-Verbindungen, die systematisch von Phenyldiimid als funktionelle Derivate abzuleiten sind.

Methyl-phenyl-diimid, Methanazobenzol, Benzolazomethan $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von Quecksilberoxyd in eine äther. Lösung von β-Methylphenylhydrazin (Bd. XV, S. 118) (TAFEL, *B.* **18**, 1742). Geringe Mengen von Benzolazomethan lassen sich erhalten, wenn man äquimolekulare Mengen von Phenylhydrazin und Formaldehyd in alkoh. Lösung aufeinander wirken läßt und das entstandene ölige Produkt mit Wasserdampf destilliert (BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 986; vgl. dazu STOBBE, NOWACK, *B.* **47** [1914], 578). — Gelbes Öl. Siedet nicht unzersetzt gegen 150°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (T.). Absorptionsspektrum: ST., N. Die Lösung in alkoh. Kali färbt sich bei längerem Stehen rot (KNORR, WEIDEL, *B.* **42**, 3525).

Methylen-phenylhydrazin $C_7H_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH_2$ s. Bd. XV, S. 126.

Benzolazo-nitromethan $C_7H_7O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Vgl. hierzu Nitromethylen-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot NO_2$, Bd. XV, S. 235.

Benzolazo-jodnitromethan $C_7H_6O_2N_3I = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CHI \cdot NO_2$. Vgl. hierzu Jodnitromethylen-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CI \cdot NO_2$, Bd. XV, S. 308.

Bis-benzolazo-dinitromethan $C_{13}H_{10}O_4N_6 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C(NO_2)_2$ s. S. 25.

Äthyl-phenyl-diimid, Äthanazobenzol, Benzolazoäthan $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von Äthylbromid auf Phenylhydrazin und darauffolgende Oxydation mit Quecksilberoxyd in äther. Lösung (E. FISCHER, EHRHARD, *A.* **199**, 326; E. F., *B.* **29**, 794). — Hellgelbes Öl, das im Kältegemisch nicht erstarrt (E. F., EHR.). Destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 175—185° mit geringer Zersetzung (E. F., EHR.; KNORR, *B.* **39**, 3266). Kp_{20-25}: 88—93°; Kp_{10-12}: 64—70° (E. F.). Ist mit Wasserdämpfen flüchtig (E. F., EHR.). Riecht beim Erwärmen mit Wasser stechend (E. F.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol; wenig löslich in sehr verd. Säuren, leicht in konzentrierten (E. F., EHR.). — Geht beim Stehen mit 60%iger Schwefelsäure (E. F.) oder bei kurzem Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 56) in Acetaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 127) über. Beim Erwärmen mit verd. Säuren entstehen Phenylhydrazin und Acetaldehyd (E. F.). Wird in 80%igem Alkohol von Natriumamalgam zu β-Äthyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 120) reduziert (E. F., EHR.). Reagiert mit Diazobenzol unter Bildung von [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol („Benzolazoformazyl", S. 25), mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat unter Bildung von Benzolazoacetaldoxim (S. 14) (B., P.). Reagiert mit Zinkdiäthyl (Bd. IV, S. 672) unter Bildung von β-Äthyl-phenylhydrazin, $\beta.\beta$-Diäthyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 121) und 1-Äthyl-cinnolintetrahydrid (Syst. No. 3470) (TICHWINSKI, Ж. **36**, 1059; *C.* **1905** I, 80).

Äthyliden-phenylhydrazin $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CH_3$ s. Bd. XV, S. 127.

α-Benzolazo-α-nitro-äthan $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 245.

α-Benzolazo-α-nitro-propan $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-propyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 246.

β-Benzolazo-β-nitro-propan $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ s. S. 12.

$\alpha.\gamma$-Bis-benzolazo-$\alpha.\gamma$-dinitro-propan $C_{15}H_{14}O_4N_6 = [C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(NO_2)]_2CH_2$. Vgl. hierzu $\alpha.\gamma$-Dinitro-$\alpha.\gamma$-bis-phenylhydrazono-propan $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2)]_2CH_2$, Bd. XV, S. 272.

α-Benzolazo-α-nitro-β-methyl-propan $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-isobutyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$, Bd. XV, S. 247.

δ-Benzolazo-δ-nitro-β-methyl-butan $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-isoamyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$, Bd. XV, S. 248.

$\alpha.\beta$-Bis-benzolazo-äthylen $C_{14}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:CH \cdot N:N \cdot C_6H_5$ s. S. 32.

Allyl-phenyl-diimid, γ-Benzolazo-α-propylen $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine Lösung von 1 Tl. β-Allyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 122) in 5 Tln. Äther (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 205). — Gelbrotes Öl. Kp_{27}: 95—100°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — Mit Zinkstaub und Salzsäure wird Anilin gebildet.

γ-Benzolazo-γ-nitro-α-propylen $C_9H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-allyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 249.

$\alpha.\beta$-Bis-benzolazo-α-propylen $C_{15}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CH_3):CH \cdot N:N \cdot C_6H_5$ s. S. 32.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

β.γ-Bis-benzolazo-β-butylen $C_{16}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ s. S. 32.

α.δ-Bis-benzolazo-α.γ-butadien $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N:N \cdot C_6H_5$ s. S. 33.

5-Benzolazo-cyclopentadien-(1.3) $C_{11}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot HC\langle{CH:CH \atop CH:CH}$. Vgl. hierzu das Phenylhydrazon des Cyclopentadienons, Bd. XV, S. 133.

Diphenyldiimid, Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_5$.

Bildung. Azobenzol entsteht bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) in siedendem 70%igem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat an einer Nickelkathode mit Stromdichten bis zu 10 Amp. pro 1 qdm (Elbs, Kopp, *Z. El. Ch.* **5**, 108; vgl. Elbs, Stohr, *Z. El. Ch.* **9**, 531; Anilinölfabrik Wülfing, D. R. P. 100234; *C.* **1899** I, 720), in konzentriert-natronalkalischer Suspension oberhalb 95° ohne Diaphragma an einer Eisenkathode von großer Oberfläche, neben sehr wenig Hydrazobenzol (Höchster Farbw., D. R. P. 141535; *C.* **1903** I, 1283), sowie in (zweckmäßig gekühlter) wäßrig-alkalischer Suspension in Gegenwart von Verbindungen des Zinks, Zinns oder Bleis bei einer Stromdichte von 12 Amp. pro 1 qdm (Bayer & Co., D. R. P. 121899; *C.* **1901** II, 153) oder auch in Abwesenheit von Metalloxyden bei Anwendung von Bleikathoden (B. & Co., D. R. P. 121900; *C.* **1901** II, 153). Erklärung der Bildung von Azobenzol bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrobenzol in alkal. Medien: Haber, Schmidt, *Ph. Ch.* **32**, 271. Azobenzol wurde zuerst erhalten durch Erhitzen von Nitrobenzol mit alkoh. Kali und Destillation der Reaktionsflüssigkeit; bei dieser Destillation gehen (infolge Zersetzung von zunächst entstandenem Azoxybenzol) Azobenzol und Anilin über (Mitscherlich, *Ann. d. Physik* **32**, 225; *A.* **12**, 311; Zinin, *J. pr.* [1] **36**, 98, 100, 102). Azobenzol entsteht aus Nitrobenzol auch durch Reduktion in alkoh. Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam (Alexejew, *Z.* **1867**, 33; Monographie der Azoverbindungen [Kiew 1867], S. 25; vgl. Werigo, *A.* **135**, 176). Durch Reduktion von Nitrobenzol mit 5%igem Magnesiumamalgam in methylalkoholischer Lösung (Evans, Fry, *Am. Soc.* **26**, 1164; vgl. Evans, Fetsch, *Am. Soc.* **26**, 1160). Neben Anilin bei ein- oder mehrstündigem Kochen von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser (Wohl, *B.* **27**, 1433). Aus Nitrobenzol in alkoh. Lösung durch Zinkstaub in Gegenwart von etwas Kalilauge oder Natronlauge (Alexejew, *Z.* **1868**, 497; vgl. *Z.* **1867**, 33). Durch Behandeln von Nitrobenzol mit einer Lösung der theoretischen Menge Zinnchlorür in Natronlauge (Witt, *B.* **18**, 2912, 2913). Aus Nitrobenzol durch Erhitzen mit Eisen und Natronlauge (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496; *C.* **1903** I, 372). Neben Azoxybenzol beim Erhitzen von Nitrobenzol mit 60%iger Natronlauge und Natriumsulfid auf 140° (Höchster Farbw., D. R. P. 216246; *C.* **1909** II, 2104). Bei etwa 72-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Nitrobenzol in 3 Tln. 60%iger Natronlauge mit $1^1/_2$ Tln. Eisenkies (Bayer & Co., D. R. P. 204653; *C.* **1909** I, 234) oder mit $1^1/_2$ Tln. Steinkohle (B. & Co., D. R. P. 210806; *C.* **1909** II, 163) auf 100—140°. Neben Anilin und Ammoniak bei der Destillation von Nitrobenzol mit Ätzkali (Merz, Coray, *B.* **4**, 981). Durch Reduktion des Nitrobenzols mit Natriummercaptid (Klason, *J. pr.* [2] **15**, 198). Aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) bei der Einw. von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur oder in der Wärme (Spitzer, *Oesterr. Chemiker-Ztg.* **3**, 490; *C.* **1900** II, 1108; vgl. Mills, *Soc.* **67**, 928). Bei der Einw. sekundärer aliphatischer Amine auf Nitrosobenzol (Freundler, Juillard, *C. r.* **148**, 289). Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Monomethylanilin in Eisessiglösung (Bamberger, Vuk, *B.* **35**, 713). Bei der Reduktion von Nitrosobenzol mit Piperidin bei 100° im geschlossenen Rohr (Spiegel, Kaufmann, *B.* **41**, 680). Aus Azoxybenzol (Syst. No. 2207) bei der trocknen Destillation neben Anilin (Zinin, *J. pr.* [1] **36**, 100) und neben sehr wenig Nitrosobenzol (Bamberger, *B.* **27**, 1182). Beim Erhitzen eines Gemisches von Azoxybenzol und Eisenfeile (Schmidt, Schultz, *A.* **207**, 329). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit Hydroxylamin und methylalkoholischem Kali im geschlossenen Rohr auf 100° (Lachman, *Am. Soc.* **24**, 1193). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit Eisen und Natronlauge (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496; *C.* **1903** I, 372). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Azoxybenzol in trocknem Tetrachlorkohlenstoff oder trocknem und alkoholfreiem Chloroform im verschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur (Knipscheer, *R.* **22**, 27). Neben anderen Produkten bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Azoxybenzol (Lachman, *Am. Soc.* **24**, 1186; vgl. Wallach, Belli, *B.* **13**, 525). In geringer Menge durch Zersetzung von Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) mit Kupferchlorür bei 0° (Hantzsch, Blagden, *B.* **33**, 2556). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine ammoniakalische Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 127).

Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) auf dem Wasserbade (Bamberger, *B.* **27**, 1550; vgl. Ba., Lagutt, *B.* **31**, 1505 Anm. 2). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Phenylhydroxylamin (Ba., Brady, *B.* **33**, 274) neben sehr

wenig Azoxybenzol und Anilin (BA., *B.* **57** [1924], 2083 Anm. 5). Beim Erhitzen von Phenylhydroxylamin mit Anilin und dessen Hydrochlorid auf 130°, neben anderen Produkten (BA., LAGUTT, *B.* **31**, 1506). Aus Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) und Phenylhydroxylamin in Benzol neben phenylsulfamidsaurem Anilin (Bd. XII, S. 579) (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 988).

Neben Benzol und Anilin bei der Einw. von Chlorkalklösung auf Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) (BRUNNER, PELET, *B.* **30**, 284). In geringer Menge aus 1-Phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 287) beim Behandeln mit alkal. Natriumhypochloritlösung, neben Azidobenzol (Bd. V, S. 276) (DARAPSKY, *B.* **40**, 3038; *J. pr.* [2] **76**, 454).

Neben Anilin beim Erhitzen von Hydrazobenzol (Bd. XV, S. 123) über den Schmelzpunkt (A. W. HOFMANN, *Proceedings Royal Soc. London* **12**, 577; *J.* **1863**, 425). Bildet sich langsam beim Stehen der alkoh. Lösung von Hydrazobenzol an der Luft (A. W. Ho.), rascher bei Gegenwart von etwas Alkali (MANCHOT, *C.* **1900** I, 132; *A.* **314**, 193; BISTRZYCKI, *B.* **33**, 476; MA., HERZOG, *A.* **316**, 331). Beim Erhitzen von Hydrazobenzol mit gepulvertem Ätzkali auf dem Wasserbade (BACOVESCU, *B.* **42**, 2939). Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf Hydrazobenzol (ALEXEJEW, *Z.* **1867**, 34). Bei der Oxydation von Hydrazobenzol mit salpetriger Säure, Chlor, Brom, Jod, Kaliumchromat, Kaliumpermanganat und Silbernitrat (A. W. Ho.). Neben Azoxybenzol bei kurzem Kochen eines Gemisches von Nitrobenzol und Hydrazobenzol in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (HABER, SCHMIDT, *Ph. Ch.* **32**, 280); Azobenzol entsteht neben Azoxybenzol unter denselben Bedingungen auch aus Nitrosobenzol und Hydrazobenzol (HA., SCH.). Neben Phenylhydroxylamin beim Zusammengießen der heißen, konzentriert alkoholischen Lösungen von Nitrosobenzol und Hydrazobenzol (BAMBERGER, *B.* **33**, 3508). Durch Erhitzen von Azoxybenzol mit Hydrazobenzol in alkoh. Kalilauge (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 459). Durch Erhitzen von Hydrazobenzol mit absol. Alkohol auf 120—130° neben Anilin (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **36**, 339). Beim Erwärmen von Hydrazobenzol mit Benzaldehyd (CLEVE, *Bl.* [2] **45**, 188). Beim Behandeln von Hydrazobenzol mit Quecksilberacetamid in alkoh. Lösung (FORSTER, *Soc.* **73**, 793). Neben 2-Oxy-azobenzol beim Stehen von Anilin (Bd. XII, S. 59) mit gepulvertem Ätzkali an der Luft (BACOVESCU, *B.* **42**, 2938). Azobenzol bildet sich beim Behandeln von Anilinkalium $C_6H_5 \cdot NHK$, erhalten bei gelindem Erwärmen von Anilin mit Kalium, unter Äther mit Luft (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* **10**, 1803; vgl. GIRARD, CAVENTOU, *Bl.* [2] **28**, 530). Neben Chinon bei der Oxydation von Anilin mit Ozon in Benzol (OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 139). Neben Azoxybenzol und wenig Nitrobenzol beim Erhitzen von Anilin mit verd. Wasserstoffsuperoxydlösung am Rückflußkühler (PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **7**, 622; BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1523 Anm.). Bei schwachem Erwärmen von Anilinacetat mit Wasserstoffsuperoxyd (LEEDS, *B.* **14**, 1383). Neben 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (Bd. XIV, S. 139) bei der Oxydation von Anilin mit Natriumsuperoxyd in essigsaurer Lösung (O. FISCHER, TROST, *B.* **26**, 3083). Aus 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Benzopersäure (Bd. IX, S. 178) neben etwas Nitrobenzol (PRILESHAJEW, *B.* **42**, 4815). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. Anilin in wäßr. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Natriumhypochloritlösung (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **31**, 1523; *A.* **311**, 83). Neben amorphen braunschwarzen Substanzen bei der Behandlung von Anilin (1 Mol.-Gew.) mit Chlorkalk (2 At.-Gew. wirksames Chlor) in Chloroform (SCHMITT, *J. pr.* [2] **18**, 196). In geringer Menge neben Phenazin und anderen Produkten beim Überleiten von Anilindampf über Bleioxyd, das unterhalb Rotglut gehalten wird (SCHICHUTZKI, Ж. **6**, 245; *B.* **7**, 1454). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von neutralen Anilinsalzen in wäßr. Lösung durch Bleidioxyd oder Mangandioxyd (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1269, 1271). Azobenzol entsteht neben Azoxybenzol(?), wenn man 15 g Anilin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Salzsäure versetzt, mit ca. 1 l Wasser verdünnt und zu der Lösung eine Lösung von 45 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser fließen läßt (GLASER, *Z.* **1866**, 309; *A.* **142**, 364; vgl. ALEXEJEW, *Z.* **1867**, 34 Anm. 2; HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **10**, 1937; **11**, 1202). Beim Eintropfen einer wäßr. Anilinlösung in einen großen Überschuß von Ferricyankaliumlösung bei 0° (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **26**, 497 Anm. 1).

Beim Erwärmen von Nitrosobenzol mit essigsaurem Anilin (BAEYER, *B.* **7**, 1638; BAMBERGER, LANDSTEINER, *B.* **26**, 483).

Darstellung. Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Eisen und Natronlauge (FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 67). Aus Azoxybenzol durch Destillation mit Eisenspänen vgl. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 213. Aus Hydrazobenzol durch Oxydation vgl. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl., bearbeitet von WIELAND [Berlin und Leipzig 1930], S. 178.

Physikalische Eigenschaften. Orangerote Blättchen (aus Alkohol) (MARIGNAC, *J.* **1855**, 642). Monoklin prismatisch (MARIGNAC, *J.* **1855**, 642; ALEXEJEW, JEREMEJEW, Ж. **1**, 91; CALDERON, *Z. Kr.* **4**, 234; BOERIS, *R. A. L.* [5] **8** I, 575, 585). Krystallisiert aus Benzol in roten Prismen mit 1 Mol. Benzol, das jedoch an der Luft entweicht (SCHMIDT, *B.* **5**, 1106). F: 65° (MITSCHERLICH, *A.* **12**, 311; *Ann. d. Physik* **32**, 225), 66° (MERZ, CORAY, *B.* **4**, 982), 68° (GRIESS, *B.* **9**, 134). Kp: 293° (P. W. HOFMANN, *A.* **115**, 365). Kp_{749}: 295—297° (korr.)

(JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 369 Anm.). Dampfdichte: P. W. HOFMANN, *A.* **115**, 362. D_4(fest): 1,203 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 563); D_{15}^{69}: 1,0901 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 654). Azobenzol löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Äther und Alkohol (MITSCH.). 100 ccm einer kalt gesättigten Lösung in Alkohol (D^{20}: 0,82) enthalten 4,34 g (AL., Monographie der Azoverbindungen [Kiew 1867], S. 31). 100 g einer bei 16° gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten 8,5 g Azobenzol (MOLTSCHANOWSKI, Ж. **14**, 226). Leicht löslich in Ligroin (AL.). Löslichkeit in flüssigem Schwefelwasserstoff: ANTONY, MAGRI, *G.* **35** I, 221. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 713. Krystallisationsgeschwindigkeit: FRIEDLÄNDER, TAMMANN, *Ph. Ch.* **24**, 152; PADOA, *R. A. L.* [5] **13** I, 330. Krystallisationsgeschwindigkeit der Gemische von Azobenzol mit Dibenzyl und der Gemische von Azobenzol mit Benzil: BOGOJAWLENSKI, SSACHAROW, *C.* **1907** I, 1719. — Absorptionsspektrum in Chloroform und in Methylalkohol: HANTZSCH, *B.* **42**, 2132; in Äthylalkohol: HARTLEY, *Soc.* **51**, 177; BALY, TUCK, *Soc.* **89**, 985. Absorptionsspektrum in konz. Salzsäure: TUCK, *Soc.* **91**, 452; vgl. AUWERS, *A.* **360**, 22, in rauchender Salzsäure, in 50%iger Schwefelsäure und in konz. Schwefelsäure: HANTZSCH, *B.* **42**, 2132. Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Mitteln: HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4157; GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1162. Innere Reibung: BECK, *Ph. Ch.* **48**, 654. Schmelzwärme: EIJKMAN, *Ph. Ch.* **4**, 518; BRUNNER, *B.* **27**, 2106; BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **64**, 251. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1555,0 Cal., bei konstantem Druck: 1555,8 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 161), bei konstantem Vol.: 1558,86 Cal., bei konstantem Druck: 1559,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 292). Spezifische Wärme: EIJK.; BRUN.; BOG., WIN.

Azobenzol gibt mit höchst konzentrierter alkoholischer Fluorwasserstoffsäure die Verbindung $C_{12}H_{10}N_2 + HF$ (WEINLAND, REISCHLE, *B.* **41**, 3673). Es bindet bei 22° Chlorwasserstoff unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl$ (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4380; vgl. HANTZSCH, *B.* **42**, 2130). Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an Azobenzol bei tiefer Temperatur vgl. VORLÄNDER, TUBANDT, *B.* **37**, 1648. WERIGO, *A.* **165**, 207 erhielt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Schwefelkohlenstofflösung von Azobenzol die Verbindung $2C_{12}H_{10}N_2 + 3HCl$. Azobenzol löst sich reichlich in konz. Salzsäure (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4189; vgl. HA., *B.* **42**, 2131). Über die Anlagerung von Bromwasserstoff an Azobenzol bei tiefer Temperatur vgl. V., TH., *B.* **37**, 1648. Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Schwefelkohlenstofflösung von Azobenzol entsteht eine Verbindung $2C_{12}H_{10}N_2 + 3HBr$ (W., *A.* **165**, 206). Azobenzol löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (HA., *B.* **42**, 2130).

Chemisches Verhalten. Azobenzol gibt beim Leiten seiner Dämpfe durch eine glühende Röhre unter reichlicher Abscheidung von Kohle Diphenyl, Chrysen, Anthracen, Stickstoff, Blausäure und Ammoniak (CLAUS, *B.* **8**, 37). ALEXEJEW (*Bulletin de l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg* **12**, 480; *Z.* **1868**, 497) erhielt hierbei Blausäure, Anilin, Benzol, Diphenyl und Kohle. Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Azobenzol in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 788. Zur elektrochemischen Oxydation des Azobenzols vgl. HEILPERN, *Z. El. Ch.* **4**, 89; FICHTER, JAECK, *Helv. chim. Acta* **4** [1921], 1000. Oxydation von Azobenzol durch Chromsäure und durch Salpetersäure s. S. 11. Elektrochemische Reduktion von Azobenzol zu Hydrazobenzol in Natronlauge bei Gegenwart von Benzol: DARMSTÄDTER, D. R. P. 196979; *C.* **1908** I, 1505. Geschwindigkeit der elektrochemischen Reduktion von Azobenzol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu Hydrazobenzol: FARUP, *Ph. Ch.* **54**, 231. Elektrochemische Reduktion des Azobenzols in saurer Lösung s. u. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Azobenzol in alkoh. Ammoniak entsteht Hydrazobenzol (A. W. HOFMANN, *Proceedings Royal Soc. London* **12**, 576; *J.* **1863**, 424; vgl. ZININ, *J. pr.* [1] **36**, 93; H. SCHMIDT, G. SCHULTZ, *A.* **207**, 329). Hydrazobenzol läßt sich auch erhalten beim Kochen der alkoholisch-alkalischen Lösung von Azobenzol mit Zinkstaub (ALEXEJEW, *Z.* **1868**, 497), beim Erwärmen der alkoh. Lösung von Azobenzol mit Aluminiumamalgam und einer Spur Wasser auf dem Wasserbade (H. WISLICENUS, *J. pr.* [2] **54**, 65), bei Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ auf Azobenzol in alkoh. Lösung (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 2497), beim Behandeln von Azobenzol mit einer neutralen alkoholischen Lösung von Chromchlorür $CrCl_2$ (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 187). Reduktion von Azobenzol durch Phenylhydrazin und durch Äthylmagnesiumbromid s. S. 12. Die elektrochemische Reduktion von Azobenzol in einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure unter Verwendung einer Quecksilberkathode bei 20—30° liefert hauptsächlich Benzidin (Bd. XIII, S. 214), daneben in geringen Mengen Anilin und Diphenylin (Bd. XIII, S. 211) (LÖB, *B.* **33**, 2331). Gewinnung von Benzidin durch elektrochemische Reduktion von Azobenzol in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Titanverbindungen: Höchster Farbw., D. R. P. 168273; *C.* **1906** I, 1198, von Vanadinverbindungen: Hö. Fa., D. R. P. 172654; *C.* **1906** II, 724. Elektrochemische Reduktion des Azobenzols in alkal. Lösung s. o. Bei der Behandlung der alkoh. Lösung von Azobenzol mit schwefliger Säure entsteht schwefelsaures Benzidin (ZININ, *A.* **85**, 328). Dieses entsteht auch, wenn man schweflige Säure in eine Suspension von Azobenzol in wäßr. Salzsäure bei Gegenwart von

wenig Kaliumjodid leitet (BODENSTEIN, D. R. P. 172569; *C.* **1906** II, 479). Beim Erhitzen von Azobenzol mit Ammoniumdisulfit und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Benzidin-N-sulfonsäure (Bd. XIII, S. 233) (SPIEGEL, *B.* **18**, 1481). Diese wird auch beim Erhitzen mit Ammoniumsulfit unter Druck auf 100—110° erhalten (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 33). Bei der Behandlung von Azobenzol in heißem Alkohol mit Zinn und konz. Salzsäure entstehen Benzidin, Diphenylin und Anilin (H. SCHMIDT, G. SCHULTZ, *B.* **12**, 483; *A.* **207**, 330). Benzidinbildung wurde auch beobachtet beim Erhitzen von Azobenzol mit Zinkchlorid auf 135° (BARSILOWSKI, Ж. **23**, 52) sowie mit Zinkchlorid und Aceton auf 150° bis 160° (ENGLER, SCHESTOPAL, *B.* **20**, 482).

Beim Erhitzen von Azobenzol mit konz. Salzsäure im Einschlußrohr auf 130° entstehen Benzidin, Anilin und 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) und andere Produkte (SCHMITT, *J. pr.* [2] **19**, 314; vgl. auch ZININ, *A.* **137**, 376). Sättigt man eine methylalkoholische Lösung von Azobenzol mit Chlorwasserstoff und erwärmt nach einigem Stehen die Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Entwicklung von Chlorwasserstoff, so erhält man Benzidin, Anilin, 4-Chlor-anilin und in geringer Menge 2.3.5.4'-Tetrachlor-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 118) (JACOBSON, *C.* **1898** II, 36; *A.* **367**, **313**). Beim Erhitzen von Azobenzol mit Eisessig-Chlorwasserstoff im geschlossenen Rohr auf 100° entstehen Benzidin, 4-Chlor-anilin, 2.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 621) und etwas 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597) (TICHWINSKI, Ж. **35**, 673; *C.* **1903** II, 1271). Beim Kochen von Azobenzol mit Bromwasserstoffsäure entsteht bromwasserstoffsaures Benzidin (WERIGO, *A.* **165**, 202). Sättigt man eine Lösung von Azobenzol in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasserstoff, so erhält man Benzidin, 2-Brom-anilin (Bd. XII, S. 631), 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) und 2.4-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 655) (TICHWINSKI, Ж. **35**, 671; *C.* **1903** II, 1270). Beim Kochen von Azobenzol mit Jodwasserstoffsäure entsteht jodwasserstoffsaures Benzidin (WERIGO, *A.* **165**, 202). — Beim Erhitzen von Azobenzol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure im Einschlußrohr auf 150—250° entsteht Azoxybenzol (PETRIJEW, *B.* **6**, 557). — Trägt man 10 g Azobenzol in 30 g eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,51) ein, wobei die Temperatur während der Operation nicht über +6° steigen darf, und läßt das Gemisch 10 Stunden im Eisschrank stehen, so erhält man 4-Nitro-azobenzol (S. 54), 4.4'-Dinitro-azobenzol (S. 54) und 4-Nitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3268; vgl. LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 73, 74). Dieselben Verbindungen entstehen, wenn man Azobenzol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Wärme nitriert (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3257, 3269). Trägt man in 100 ccm rauchende Salpetersäure (D: 1,51), ohne zu kühlen, 10 g Azobenzol ein, erwärmt, sobald die Reaktion sich mäßigt, auf dem Wasserbade und dampft nach Zusatz von weiteren 50 ccm Salpetersäure (D: 1,51) auf das halbe Volum ein, so erhält man 2.4.4'-, 2.4.3'- und 2.4.2'-Trinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (WERN., ST., *B.* **32**, 3276; vgl. KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 331). — Beim Erhitzen von Azobenzol mit überschüssigem Chlorjod im Einschlußrohr zunächst auf 200° bis 300° entsteht Perchlorbenzol (Bd. V, S. 205) (RUOFF, *B.* **9**, 1492). Azobenzol lagert in Chloroformlösung Brom an unter Bildung der Verbindung $C_{12}H_{10}N_2 + 6Br$ (S. 12) (WERIGO, *A.* **165**, 214). Beim Vermischen von Azobenzol mit Brom unter Kühlung entsteht 4.4'-Dibrom-azobenzol (S. 42) (WERIGO, *A.* **135**, 178; **165**, 199). Beim Erwärmen von Azobenzol in Eisessig mit Brom auf 50—60° entstehen 2-Brom-azobenzol (S. 40), 3-Brom-azobenzol (S. 41), 4-Brom-azobenzol (S. 42) und 2.2'-Dibrom-azobenzol (S. 40) (JANOVSKY, ERB, *B.* **19**, 2156; *M.* **8**, 50; *B.* **20**, 357). Erhitzt man Azobenzol mit Brom unter Zusatz von etwas Jod auf 100° und dann auf 300° und 350°, so erhält man Perbrombenzol (Bd. V, S. 215) (GESSNER, *B.* **9**, 1509). — Azobenzol wird von rauchender Schwefelsäure bei 130° in Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) und Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 279) verwandelt (GRIESS, *A.* **154**, 208; LAAR, *B.* **14**, 1932); bei 150—170° entstehen Azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (S. 279) und Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (LIMPRICHT, *B.* **14**, 1356; **15**, 1155; LAAR, *B.* **14**, 1932; vgl. auch JANOVSKY, *M.* **2**, 220; **3**, 237); bei 200° erfolgt Zersetzung unter Bildung von Sulfanilsäure (LAAR, *B.* **14**, 1933).

Über eine Verbindung des Azobenzols mit Pikrylchlorid vgl. BRUNI, *Ch. Z.* **30**, 569. Läßt man auf eine isoamylalkoholische Lösung von Azobenzol Natriumisoamylat einwirken, so erhält man bei kurzer Reaktionsdauer Hydrazobenzol, Isoamylanilin (Bd. XII, S. 169) und wenig Anilin, bei längerer Einw. nur Isoamylanilin (DIELS, RHODIUS, *B.* **42**, 1074). Beim Erwärmen von Azobenzol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure entstehen Benzidin und geringe Mengen Dichinolyl-(6.6') (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3491) (CLAUS, STEGELITZ, *B.* **17**, 2380; ROSER, *B.* **17**, 2767). Beim Erhitzen von Azobenzol mit Benzaldehyd im geschlossenen Rohr auf 205—210° entsteht Benzanilid (Bd. XII, S. 262) (BARSILOWSKI, Ж. **23**, 56; *J.* **1891**, 1042; LWOW, Ж. **23**, 362). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 130—135° entsteht N.N'-Dibenzal-benzidin (Bd. XIII, S. 224) (BARS., Ж. **17**, 366; **23**, 48; *J.* **1891**, 1042). Beim Erhitzen von Azobenzol mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 160—170° werden 4.4'-Dichlor-azobenzol (S. 36) und 4-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 611) gebildet (BECKER, *B.* **20**, 2006). Azobenzol liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff

im Einschlußrohr auf 260—270° 2-Thion-benzthiazolin (Syst. No. 4278) (JACOBSON, FRANKENBACHER, *B.* **24**, 1403). Beim Erhitzen mit Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) entsteht analog Benzthiazolon-(2)-anil $C_6H_4<_{S}^{NH}>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4278) (JAC., FRANK., *B.* **24**, 1410). Azobenzol verbindet sich mit Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) in alkoh. Lösung zu N-Benzolsulfonyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 414) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2555). Beim Erhitzen von Azobenzol mit α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) und 70—80%iger Schwefelsäure auf 70—90° entsteht neben reichlichen Mengen Benzidin eine in verd. Schwefelsäure leicht lösliche, diazotierbare Base, aus welcher substantive Baumwollfarbstoffe gewonnen werden können (WEINSCHENK, *C.* **1905** II, 584). Azobenzol liefert beim Erhitzen mit p-Phenylendiamin in Gegenwart von dessen Hydrochlorid auf 180—200° ein wasserlösliches Indulin (BAYER & Co., D. R. P. 53198; *Frdl.* **2**, 192). Azobenzol kann durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 165° glatt zu Hydrazobenzol reduziert werden; das Phenylhydrazin zerfällt dabei unter Bildung von Benzol und Stickstoff (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 141; **53**, 463). Aus Azobenzol und N.N'-Diacetyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 246) bildet sich eine additionelle Verbindung $C_{12}H_{10}N_2 + 2C_{16}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) (FREUNDLER, BÉRANGER, *C. r.* **134**, 466). Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Azobenzol in äther. Lösung entstehen Äthylen und Äthan (RHEINBOLDT, KIRBERG, *J. pr.* [2] **118** [1928], 2,9) und eine Magnesiumverbindung, die bei der Zersetzung durch Wasser Hydrazobenzol liefert (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **38**, 2716). Einwirkung von äther. Zinkdiäthyllösung auf Azobenzol: FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* **37**, 560.

Additionelle Verbindungen des Azobenzols. $C_{12}H_{10}N_2 + 6\,Br$. *B.* Beim Hinzufügen von $1^1/_2$ ccm Brom zu einer Lösung von 1 g Azobenzol in 6—7 ccm Chloroform unter Kühlung (WERIGO, *A.* **165**, 214). Dunkelrote Prismen. Geht an der Luft in Azobenzol über. Löst sich in Alkohol unter Bildung von Azobenzol. — $C_{12}H_{10}N_2 + HF$. *B.* Beim Lösen von Azobenzol in höchst konzentrierter alkoholischer Fluorwasserstoffsäure (WEINLAND, REISCHLE, *B.* **41**, 3673). Orangerote Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. — $2\,C_{12}H_{10}N_2 + 3\,HCl$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Lösung von Azobenzol in Schwefelkohlenstoff (WERIGO, *A.* **165**, 207). Gelbe krystallinische Masse. Verliert rasch den Chlorwasserstoff. — $C_{12}H_{10}N_2 + 2\,HCl$. *B.* Beim Behandeln von Azobenzol mit Chlorwasserstoff bei 22—23° (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4380; vgl. HANTZSCH, *B.* **42**, 2130). Gelb (H.). — $2C_{12}H_{10}N_2 + 3\,HBr$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Bromwasserstoff in die Lösung von Azobenzol im Schwefelkohlenstoff (W., *A.* **165**, 206). Carminrote krystallinische Masse. Verliert an der Luft Bromwasserstoff. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — Über Verbindungen $C_{12}H_{10}N_2 + HBr + 2\,Br$ vgl. W., *A.* **165**, 203—212. — $2\,C_{12}H_{10}N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Orangeroter krystallinischer Niederschlag (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4109).

Über eine Verbindung mit Pikrylchlorid vgl. BRUNI, *Ch. Z.* **30**, 569. — Verbindung mit N.N'-Diacetyl-hydrazobenzol $C_{12}H_{10}N_2 + 2C_{16}H_{16}O_2N_2$. *B.* Aus N.N'-Diacetyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 246) und Azobenzol in Alkohol (FREUNDLER, BÉRANGER, *C. r.* **134**, 467). Orangegelbe Prismen. F: 98,5—99°. Löslich in Eisessig und heißem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. Zerfällt nicht durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin, sondern erst beim Erhitzen im Vakuum auf 190°.

β-Benzolazo-β-nitro-äthylalkohol $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. Vgl. hierzu [α-Nitro-β-oxy-äthyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$, Bd. XV, S. 322.

β-Benzolazo-β-nitro-propan $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumnitrat in eine Lösung von 2-Nitro-propan in Kalilauge (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* **8**, 1076). — Goldgelbes Öl. Nicht flüchtig. Unlöslich in Alkalien.

α-Benzolazo-α-nitro-diphenylmethan $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)(C_6H_5)_2$. Die von BAMBERGER, SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* **33**, 2055 als solches aufgefaßte Verbindung ist auf Grund der Arbeiten von BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 320, 326 und BUSCH, SCHÄFFNER, *B.* **56** [1923], 1612 als Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] erkannt und Bd. XV, S. 471 behandelt.

Benzolazo-nitroacetaldoxim, Benzolazo-methazonsäure $C_8H_8O_3N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. Vgl. hierzu Phenylhydrazono-nitroacetaldoxim $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$, Bd. XV, S. 338.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzolazo-methylketen-phenylhydrazon $C_{15}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CH_3):C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu α.β-Bis-benzolazo-α-propylen $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CH_3):CH \cdot N:N \cdot C_6H_5$, S. 32.

Benzolazomalondialdehyd $C_9H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CHO)_2$. Vgl. hierzu das 2-Phenylhydrazon des Propanon-(2)-dials-(1.3) $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CHO)_2$, Bd. XV, S. 178.

α-Benzolazo-acetessigaldehyd $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CHO) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu das 2-Phenylhydrazon des Butandion-(2.3)-als-(1) $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CHO) \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 179.

ms-Benzolazo-acetylaceton $C_{11}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu das 3-Phenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4) $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 179.

α-Benzolazo-α-butyryl-aceton $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Vgl. hierzu das 3-Phenylhydrazon des Heptantrions-(2.3.4) $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 180.

Benzolazo-formaldoxim $C_7H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von β-Oximinomethyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 234) mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung (Bamberger, Frei, *B.* **35**, 1087). Man löst Glyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 335) in wäßr. Alkalicarbonat, versetzt mit überschüssigem Natriumnitrit und dann unter Kühlung allmählich mit Essigsäure (Busch, Meussdörffer, *J. pr.* [2] **75**, 134). Man diazotiert 10 g Anilin in salzsaurer Lösung und läßt die Diazoniumsalzlösung nach Zusatz von 8 g Natriumacetat und 12 g Essigsäure in eine Lösung von 11,2 g Malonsäure, 15 g Pottasche und 7 5 g Natriumnitrit eintropfen (Busch, Wolbring, *J. pr.* [2] 71, 380). — Dunkelgoldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 94° (Ba., F.), 94—95° (Bu., W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Ligroin; löslich in verd. Alkalien (Ba., F.). — Wird durch heiße verdünnte Mineralsäuren unter Bildung von Phenol, Stickstoff, Ammoniak, Hydroxylamin und Ameisensäure zersetzt (Ba., F.). Einw. von konz. Salzsäure: Ba., F.

Benzolazo-isonitromethanmethyläther $C_8H_9O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:NO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 8 g sowohl der α- als auch der β-Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons (Bd. XV, S. 235) in eine Lösung von 2 g Diazomethan (Syst. No. 3461) in 400 ccm Äther (Bamberger, Schmidt, *B.* **34**, 589). — Dunkelorangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol; unlöslich in Alkalien. Sehr unbeständig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellrot und wird auf Zusatz von Dichromat etwas dunkler; die Färbung verschwindet aber rasch. — Beim Erwärmen mit stark verdünnter Schwefelsäure tritt Zersetzung ein unter Bildung von Formaldehyd, Benzoldiazoniumsulfat und Hydroxylaminsulfat.

N.N'-Diphenyl-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylwasserstoff, meist schlechthin Formazylwasserstoff genannt $C_{13}H_{12}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N:N \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N \end{matrix} > CH$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 1 Tl. Ameisensäureäthylester (Bd. II, S. 19) mit 3 Tln. Phenylhydrazin und 8 Tln. Alkohol auf dem Wasserbad (v. Pechmann, *B.* **25**, 3186). Entsteht neben β-Formyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 233) beim Eintragen von 15 g Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 33 g Phenylhydrazin in 40 g 30%iger Essigsäure; dem Niederschlage wird durch Ligroin N.N'-Diphenyl-formazan entzogen, während β-Formyl-phenylhydrazin zurückbleibt (Claisen, *A.* **287**, 368; Walther, *J. pr.* [2] **53**, 475). Aus Dichlormethyl-formamidin-hydrochlorid (Bd. II, S. 90) und Phenylhydrazin in Benzol, neben salzsaurem Anilin, Salmiak und etwas β-Phenyliminomethyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 233) (Dains, *B.* **35**, 2502). Aus N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure (S. 20) durch Schmelzen (v. Pe., *B.* **25**, 3186; Bamberger, Wheelwright, *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 131), durch Kochen mit alkoh. Kali (Ba., Wh., *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 131) oder durch Erhitzen mit Chinolin (Ba., Wh., *J. pr.* [2] **65**, 132). Beim Erwärmen von N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad, neben Anilin, Phenazin (Syst. No. 3487), α-Phentriazin $C_6H_4 < \begin{matrix} N:CH \\ N:N \end{matrix}$ (Syst. No. 3809) und anderen Produkten (Ba., Wh., *B.* **25**, 3205; *J. pr.* [2] **65**, 134). Bei kurzem Erhitzen von N.N'-Diphenyl-N-acetylformazan (S. 14) mit 5%igem methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade (Ba., Wh., *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 131). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 26 g Malonsäure und ca. 50 g Natriumacetat in ca. 400 g Wasser nach Zusatz von etwas Eis mit einer Lösung von Benzoldiazoniumacetat, dargestellt aus 23 g Anilin, 57 g Salzsäure (D: 1,19), 18 g Natriumnitrit, ca. 50 g Natriumacetat und Wasser, und läßt über Nacht bei 0° stehen (v. Pechmann, *B.* **25**, 3186; v. Pe., Runge, *B.* **27**, 2927 Anm.). — Rote Nadeln mit violettem Reflex (aus

verd. Methylalkohol). F: 119—120° (BA., WH., *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 132), 117—119° (CL.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau; die alkoh. Lösung wird durch Alkalilauge tief dunkelrot gefärbt (BA., WH., *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 132). Mit Wasserdampf langsam flüchtig (BA., WH., *J. pr.* [2] **65**, 132). — Gibt mit Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure 2.3-Diphenyl-tetrazoliumchlorid $HC\begin{smallmatrix}\diagup N:N(C_6H_5)Cl \\ \diagdown N\cdot N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4013) (v. PE., RU., *B.* **27**, 2927). Gibt bei Behandlung mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Alkohol β-Formyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 233) und Phenylhydrazin (v. PE., RUNGE, *B.* **27**, 1694). Beim Kochen mit 3—4 Tln. Essigsäureanhydrid und 1/2 Tl. Zinkstaub entsteht Nβ.Nβ'-Diphenyl-Nα.Nβ'- oder -Nβ.Nβ'-diacetyl-formhydrazidin (Bd. XV, S. 245) (v. PE., *B.* **25**, 3188). — $AgC_{13}H_{11}N_4$. Rötlichschwarzer Niederschlag (BA., WH., *J. pr.* [2] **65**, 132). — $C_{13}H_{12}N_4 + AgNO_3$. Ziegelrotes Pulver. Leicht löslich in Alkohol (unter Zersetzung) (BA., WH., *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 132).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylwasserstoff $C_{14}H_{14}N_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot N:N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{smallmatrix}\!>\!CH$ bezw. $\begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{smallmatrix}\!>\!CH$ s. S. 67.

N.N'-Diphenyl-N-acetyl-formazan, N.N'-Diphenyl-N-acetyl-formazylwasserstoff $C_{15}H_{14}ON_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N\end{smallmatrix}\!>\!CH$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Diphenyl-formazan (S. 13) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 130). Beim Aufkochen einer Lösung von N.N'-Diphenyl-formazan in Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (v. PECHMANN, *B.* **25**, 3187). Durch Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure mit Essigsäureanhydrid (v. PE., *B.* **25**, 3187) oder mit Eisessig + Essigsäureanhydrid (B., WH., *B.* **25**, 3204; *J. pr.* [2] **65**, 130). — Orangegelbe bronzeglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°; außerordentlich leicht löslich in Chloroform (v. PE.; B., WH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau (B., WH.). — Mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Alkohol entstehen β-Formyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 233) und α-Acetyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 236) (v. PE., RUNGE, *B.* **27**, 1694). Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid entsteht Nβ.Nβ'-Diphenyl-Nα.Nβ'- oder Nβ.Nβ'-diacetyl-formhydrazidin (Bd. XV, S. 245) (v. PE., *B.* **25**, 3188).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-acetyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-acetyl-formazylwasserstoff $C_{16}H_{16}ON_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot N:N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N\end{smallmatrix}\!>\!CH$. *B.* Neben N-Phenyl-N'-p-tolyl-N-acetyl-formazan (S. 67) beim kurzen Erhitzen von N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylameisensäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad; man fällt mit Wasser, nimmt den Niederschlag in möglichst wenig heißem Alkohol auf, läßt erkalten und filtriert von dem ausgeschiedenen N-Phenyl-N'-p-tolyl-N-acetyl-formazan ab; die Mutterlauge scheidet auf Zusatz von Wasser ein Gemenge der beiden Verbindungen ab, aus welchem durch vorsichtige Behandlung mit Äther N-Phenyl-N'-p-tolyl-N'-acetyl-formazan herausgelöst wird (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 1696). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. Löst sich in konz. Schwefelsäure blau. — Mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Alkohol entsteht β-Formyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 233) und α-Acetyl-p-tolylhydrazin (isoliert als Benzalderivat, Bd. XV, S. 516).

N.N'-Diphenyl-N-anilinoformyl-formazan, N.N'-Diphenyl-N-anilinoformyl-formazylwasserstoff $C_{20}H_{17}ON_5 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N\end{smallmatrix}\!>\!CH$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-formazan (S. 13) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in absol. Äther (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1364). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 178° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Äther. Löst sich in verd. Natronlauge dunkelrot. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und verd. Schwefelsäure 2.4-Diphenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 277).

Benzolazoacetaldoxim $C_8H_9ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf Acetaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 127) (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 57, 86). Durch kurzes Erwärmen einer alkoh. Lösung von α-Nitroso-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 416) mit einer wäßr. Lösung von Acetaldehydammoniak (Syst. No. 3796) (VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2485; **35**, 3271; vgl. B., *B.* **35**, 756, 1896). Aus salzsaurem β-[α-Imino-äthyl]-phenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot CH_3$ (Bd. XV, S. 243) und salzsaurem Hydroxylamin in konzentrierter wäßriger Lösung unter Zusatz von Kaliumcarbonat (V., *B.* **35**, 3273). Durch 1/2-stdg. Kochen von β-[α-Oximino-äthyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 243) mit verd. Alkohol, neben β-[α-Imino-äthyl]-phenylhydrazin (V., *B.* **35**, 3274; vgl. V., *B.* **32**, 2486). Durch Oxydation von β-[α-Oximino-äthyl]-phenylhydrazin mit salpetriger Säure (V., *B.* **32**, 2486), mit Eisenchlorid in saurer Lösung, mit Luft in alkal. Suspension (B., GROB, *B.* **35**, 73). Beim

Kochen von α-Benzolazo-α-isonitro-äthan-methyläther (S. 16) mit Wasser (B., *B.* **35**, 55; B., G., *B.* **35**, 70). Durch Einw. von Isoamylnitrit in absol. Alkohol auf Äthanazobenzol (S. 7) in Gegenwart von Natriumäthylat (B., P., *B.* **36**, 56). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin). Monoklin (GRUBENMANN, *B.* **35**, 71). F: 118,5—119,5° (korr.) (B., P., *B.* **36**, 56). Unzersetzt destillierbar (V., *B.* **32**, 2485). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (V., *B.* **32**, 2485). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Ligroin, schwer in Petroläther (B., G., *B.* **35**, 71). In verd. Alkali mit goldgelber Farbe löslich (B., G., *B.* **35**, 71). Salzbildungsvermögen gegenüber Ammoniak: B., *B.* **35**, 1897. — Benzolazoacetaldoxim wird von Schwefelammonium zu β-[α-Oximino-äthyl]-phenylhydrazin reduziert (V., *B.* **32**, 2486; B., *B.* **35**, 58). Läßt sich durch Zinnchlorür und Salzsäure zu β-[α-Imino-äthyl]-phenylhydrazin reduzieren (V., *B.* **32**, 2488). Beim Erwärmen mit n-Salzsäure entstehen Hydroxylamin und Essigsäure (B., *B.* **35**, 56; B., G., *B.* **35**, 71); beim Übergießen mit konz. Salzsäure von gewöhnlicher Temperatur entsteht dagegen das Hydrochlorid des β-[α-Oximino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazins (Bd. XV, S. 427) (V., *B.* **32**, 2486; B., *B.* **35**, 59, 757; B., G., *B.* **35**, 74). Bei der Methylierung mittels Diazomethans, sowie bei der Behandlung des Natriumsalzes mit Methyljodid entsteht als Hauptprodukt Benzolazo-[N-methyl-isoacetaldoxim] (Syst. No. 4393), als Nebenprodukt Benzolazoacetaldoximmethyläther (s. u.) (B., FREI, *B.* **35**, 746). — $NaC_8H_8ON_3$. Hellgelbe Nädelchen, die beim Erhitzen verpuffen; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Aceton, unlöslich in Äther und Benzol (V., *B.* **32**, 2489). — Silbersalz. Orangefarbener Niederschlag. Verpufft bei etwa 80° (V., *B.* **33**, 2795).

O-Methyl-benzolazoacetaldoxim, Benzolazoacetaldoximmethyläther $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Benzolazoacetaldoxims (VOSWINCKEL, *B.* **33**, 2795; BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 752; B., *B.* **35**, 757). Entsteht in geringer Menge neben Benzolazo-[N-methyl-isoacetaldoxim] (Syst. No. 4393) bei der Einw. von Diazomethan auf Benzolazoacetaldoxim oder von Methyljodid auf dessen Natriumsalz (B., F., *B.* **35**, 750, 751, 756). — Orangerotes, in der Kältemischung erstarrendes Öl. Kp_{14}: 135° (V.); Kp_{12}: 133—134°; löslich in organischen Mitteln, sehr wenig löslich in Wasser; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., F., *B.* **35**, 753). Wird beim Kochen mit Natriummethylatlösung nicht angegriffen (B., F., *B.* **35**, 753). Reagiert mit konz. Salzsäure unter Bildung des O-Methyläthers des β-[α-Oximino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazins (Bd. XV, S. 428) (B., F., *B.* **35**, 753). Spaltet beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Methyljodid ab (B., F., *B.* **35**, 747). Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure β-[α-Imino-äthyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 243) (V., *B.* **33**, 2796).

Benzolazo-[N-methyl-isoacetaldoxim] $C_9H_{11}ON_3 = \frac{C_6H_5\cdot N:N}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{N\cdot CH_3}{O}$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N(:O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4393.

O-Äthyl-benzolazoacetaldoxim, Benzolazoacetaldoximäthyläther $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des Benzolazoacetaldoxims in äther. Suspension (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 755). — Orangegelbe Blätter. F: 39—39,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln, wenig löslich in Wasser. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

O-Isopropyl-benzolazoacetaldoxim, Benzolazoacetaldoximisopropyläther $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der des Benzolazoacetaldoximäthyläthers (B., F., *B.* **35**, 755). — Hellrotes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl.

O-Pikryl-benzolazoacetaldoxim, Benzolazoacetaldoximpikryläther $C_{14}H_{10}O_7N_6 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Benzolazoacetaldoxims und Pikrylchlorid in absol. Alkohol (VOSWINCKEL, *B.* **33**, 2798; **35**, 3271). — Orangefarbene Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). Verpufft bei 140°; unlöslich in Alkohol und Ligroin, leicht löslich in Benzol.

O-Acetyl-benzolazoacetaldoxim, Benzolazoacetaldoximacetat $C_{10}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzolazoacetaldoxim und Acetylchlorid, sowie aus seinem Natrium- oder Silbersalz durch Essigsäureanhydrid (VOSWINCKEL, *B.* **33**, 2797; **35**, 3271). — Goldglänzende Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 103°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, fast unlöslich in Wasser. Wird von Alkalien schon in der Kälte verseift.

O-Benzoyl-benzolazoacetaldoxim, Benzolazoacetaldoximbenzoat $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzolazoacetaldoxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAMBERGER, GROB, *B.* **35**, 72). — Orangefarbene Nadeln (aus Ligroin). F: 137—137,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

Carbanilsäurederivat des Benzolazoacetaldoxims $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazoacetaldoxim und Phenylisocyanat (VOSWINCKEL, *B.* **33**, 2797; **35**, 3271; BAMBERGER, GROB, *B.* **35**, 72; B., *B.* **35**, 757). — Orangerote Nadeln (aus Ligroin). F: 123,5—124° (korr.) (B., G.), 127° (V., *B.* **33**, 2797). Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther (B., G.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

α-Benzolazo-α-isonitro-äthan-methyläther $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):NO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 245) und äther. Diazomethanlösung (BAMBERGER, *B.* **35**, 54; B., GROB, *B.* **35**, 67). — Rubinrote Doppelpyramiden (aus Petroläther). Rhombisch (GRUBENMANN, *B.* **35**, 68). F: 71,5—72°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform (B.). — Zerfällt beim Aufbewahren langsam in Formaldehyd und Benzolazoacetaldoxim; dieselbe Zersetzung erfolgt schnell und glatt beim Kochen mit Wasser (B.; B. G.).

N.N'-Diphenyl-C-methyl-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylmethan, Formazylmethan $C_{14}H_{14}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Eintropfen eines Gemisches von Phenylhydrazin und Äthylnitrat in eine alkoholische Natriumäthylatlösung unter Eiskühlung (BAMBERGER, BILLETER, *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich* **48** [1903], 329; *Helv. chim. Acta* **14** [1931], 219). Man fügt Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer Lösung von Acetaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 127) in Alkohol und läßt die Mischung in Natronlauge tropfen (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 54, 87). Durch Eintragen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkal. Lösung von Brenztraubensäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 338) (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 153; WEDEKIND, *B.* **30**, 2998). Durch Einw. der Luft auf Nβ.Nβ'-Diphenyl-acethydrazidin (Bd. XV, S. 245) (VOSWINCKEL, *B.* **36**, 2484). Wurde einmal erhalten beim Hinzufügen von konz. Salzsäure zu einer gekühlten Lösung von Benzolazoäthan (S. 7) in der gleichen Menge Isoamylnitrit (BA., P., *B.* **36**, 54). — Hellorangegelbe Nadeln mit bläulichem Reflex (aus Alkohol). F: 123—123,5° (korr.) (BA., P., *B.* **36**, 88). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, kaltem Chloroform, Aceton und Benzol (BA., M., *B.* **27**, 154). Reduziert alkoholische Silberlösung (BA., M., *B.* **27**, 154). Beim Behandeln mit Salzsäure und Isoamylnitrit entsteht 2.3-Diphenyl-5-methyl-tetrazoliumchlorid $CH_3\cdot C\!\!<\!\!\begin{matrix}N:N(C_6H_5)Cl\\N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4013) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht Nβ.Nβ'-Diphenyl-acethydrazidin (V., *B.* **36**, 2484).

Benzolazopropionaldoxim $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von β-[α-Oximino-propyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 246) mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 1092). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 77,5—78°. Löslich in Alkalien, unlöslich in Säuren.

Benzolazoisovaleraldoxim $C_{11}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von β-[α-Oximino-isoamyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 248) mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (B., F., *B.* **35**, 1093). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin oder wäßr. Alkohol). F: 103—103,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Ligroin.

Benzoyl-phenyl-diimid, Benzoylazophenyl $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine Lösung von β-Benzoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 255) in Chloroform (E. FISCHER, *A.* **190**, 126). Aus β-Benzoyl-phenylhydrazin in Äther durch Oxydation mit Jod und Natronlauge (MOHR, *J. pr.* [2] **70**, 301). Aus β-Benzoyl-phenylhydrazin, in wasserfreiem Äther suspendiert, durch Oxydation mit nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, D: 1,38) unter Kühlung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39**, I, 598). Man löst die aus Benzoldiazoniumacetat und Phenyldinitromethankalium (Bd. V, S. 344) erhältliche Verbindung $C_{13}H_{10}O_4N_4$ (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) in Chloroform: das hierbei zuerst entstehende α-Nitroso-β-nitro-β-benzoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 420) geht beim Stehen in Chloroform oder beim Behandeln mit feuchtem Äther in Benzoyl-phenyl-diimid über (P., *G.* **39** I, 663). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 30° (P., CH.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in anderen organischen Solvenzien (P., CH.). — Wird durch Oxydationsmittel nicht verändert (E. F.). Wird durch Phenylhydrazin in Äther (P., CH.) oder durch Zink + Essigsäure in Alkohol (E. F.) zu β-Benzoyl-phenylhydrazin reduziert. Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Benzoyl-phenyl-diimid mit absol. Alkohol am Rückflußkühler (P., *G.* **39** II. 322). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die eisgekühlte ätherische Lösung entsteht N'-Benzoyl-N-[2-chlor-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 423) (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 319).

Benzolazobenzaldoxim $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von β-[α-Oximino-benzyl]-phenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$ (Bd. XV, S. 256) mit Eisenchlorid (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 1091). Beim Kochen von Benzolazophenylisonitromethan-methyläther (S. 17) mit Alkohol (B., *B.* **36**, 91). Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 134) und Isoamylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat oder Pyridin (B., PEMSEL, *B.* **36**, 62, 64). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Sintert bei 133°, schmilzt bei 134—135° (korr.) unter Zersetzung (B., P.). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, schwer in Petroläther (B., P.). In

konz. Schwefelsäure fuchsinrot löslich; leicht löslich in Alkalien (B., P.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten (B., P.).

O-Benzoyl-benzolazobenzaldoxim, Benzolazobenzaldoximbenzoat $C_{20}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(C_6H_5):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazobenzaldoxim und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 65). — Orangerote Blättchen. F: 126—126,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Ligroin, schwer in Petroläther.

Benzolazo-phenylisonitromethan-methyläther $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(C_6H_5):NO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei dreitägiger Einw. von Diazomethan (Syst. No. 3461) auf [α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 259) in Äther (BAMBERGER, *B.* **36**, 90). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Formaldehyd und Benzolazobenzaldoxim.

Benzolazo-phenyldinitromethan $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

N.N'.C-Triphenyl-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylbenzol, meist schlechthin Formazylbenzol[1]) genannt $C_{19}H_{16}N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht bei mehrtägiger Einw. von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 1 Mol.-Gew. salzsauren Benziminoäthyläther (Bd. IX, S. 271) in Alkohol (PINNER, *B.* **17**, 183; PI., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 207), neben β-[α-Imino-benzyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 256) (VOSWINCKEL, *B.* **36**, 2485). Entsteht neben β-Benzoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 255) bei 35 Minuten langem Erhitzen von 6 g Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) mit 6 g Phenylhydrazin und 40 g 10%iger Essigsäure (BAMBERGER, *B.* **27**, 162). Bei eintägigem Stehen von [α-Chlor-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 259) mit Phenylhydrazin (v. PECHMANN, *B.* **27**, 322). Beim Hinzufügen von Benzoldiazoniumchlorid zu einer alkoh. Lösung von Benzal-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 134) in Gegenwart von Natriumäthylat (W. WISLICENUS, *B.* **25**, 3456; vgl. v. PECHMANN, *B.* **25**, 3180). Durch Eintragen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkal. Lösung von Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) (v. PE., *B.* **25**, 3180; **27**, 1690). — *Darst.* Man mischt 21,2 g Benzaldehyd, gelöst in 100 g Alkohol, mit 21,6 g Phenylhydrazin, fügt 2 Liter Alkohol hinzu und gießt diese Lösung, sowie gleichzeitig Benzoldiazoniumchloridlösung (bereitet aus 18,6 g Anilin, 150 g Alkohol, 20 g rauchender Salzsäure und 14—15 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser) in die Lösung von 56 g Kaliumhydroxyd in 200—250 g Alkohol, wobei die Temperatur nicht über 20—30° steigen darf (v. PE., *B.* **27**, 1690). — Rote Blättchen mit grünlichem Metallglanz (aus Alkohol). F: 173,5° (v. PE., *B.* **27**, 1690), 174—175° (B.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Natronlauge; in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löslich (W. WI.). — Liefert mit Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure 2.3.5-Triphenyl-tetrazoliumchlorid $C_6H_5\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N:N(C_6H_5)Cl}{\diagdown N\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4022) (v. PE., RUNGE, *B.* **27**, 323, 2928). Liefert, in Eisessig gelöst, mit konz. Schwefelsäure das Phenyl-benzo-1.2.4-triazin $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N:C\cdot C_6H_5}{\diagdown N:N}$ (Syst. No. 3813) (v. PE., *B.* **27**, 1691).

N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-formazylbenzol $C_{19}H_{15}N_4I = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_4I\cdot NH\cdot N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{C_6H_4I\cdot N:N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ s. S. 49.

N-Phenyl-N'-[2.4-dijod-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[2.4-dijod-phenyl]-formazylbenzol $C_{19}H_{14}N_4I_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_3I_2\cdot NH\cdot N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{C_6H_3I_2\cdot N:N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ s. S. 50.

N-Phenyl-N'-[2-, 3- und 4-nitro-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[2-, 3- und 4-nitro-phenyl]-formazylbenzol $C_{19}H_{15}O_2N_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ s. S. 51, 53 und 55.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-o-tolyl-formazylbenzol $C_{20}H_{18}N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ s. S. 62.

N-Phenyl-N'-[4-jod-2-methyl-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-jod-2-methyl-phenyl]-formazylbenzol $C_{20}H_{17}N_4I = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{CH_3\cdot C_6H_3I\cdot NH\cdot N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{CH_3\cdot C_6H_3I\cdot N:N}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ s. S. 62.

[1]) Zur Bezifferung der vom Namen „Formazylbenzol" abgeleiteten Namen vgl. S. 5, 6.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylbenzol $C_{20}H_{18}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 68.

N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-formazylbenzol $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\ (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 73.

N-Phenyl-N'-[4-isopropyl-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-isopropyl-phenyl]-formazylbenzol $C_{22}H_{22}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\ (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 75.

N^a-Phenyl-N^h-α-naphthyl-C-phenyl-formazan[1]), a-Phenyl-h-α-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_{10}H_7\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-α-naphthylhydrazon (Bd. XV, S. 563) und Benzoldiazoniumchlorid in gekühlter alkoholischer Kalilauge (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 752). — Dunkelviolette Nädelchen (aus Benzol oder Chloroform + Alkohol). F: 168°. — Bei der Einw. von Schwefelsäure + Eisessig entstehen die Triazinverbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3816) und Anilin.

N^h-Phenyl-N^a-α-naphthyl-C-phenyl-formazan[1]), h-Phenyl-a-α-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix}C_{10}H_7\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 79.

N^a-Phenyl-N^h-β-naphthyl-C-phenyl-formazan[1]), a-Phenyl-h-β-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_{10}H_7\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-β-naphthylhydrazon (Bd. XV, S. 569) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Alkali (FICHTER, FRÖHLICH, *C.* **1903 II**, 426). — Dunkelrote Krystallmasse (aus Alkohol). F: 150°.

N^h-Phenyl-N^a-β-naphthyl-C-phenyl-formazan[1]), h-Phenyl-a-β-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix}C_{10}H_7\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 81.

N-Phenyl-N'-p-diphenylyl-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-diphenylyl-formazylbenzol $C_{25}H_{20}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 83.

N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-formazylbenzol $C_{20}H_{18}ON_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 115.

N-Phenyl-N'-guanyl-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-guanyl-formazylbenzol, Guanazylbenzol[2]) $C_{14}H_{14}N_6 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Benzoldiazoniumchloridlösung (dargestellt aus 5,5 g Anilin, 16 g 33,8%iger Salzsäure, 100 g Wasser und 12 g Natriumnitritlösung 1:2) in eine auf —10° abgekühlte Lösung von 10 g Benzalaminoguanidin (Bd. VII, S. 229) in 75—80 ccm Alkohol und 50—75 ccm Wasser; der rasch abgesaugte Niederschlag wird in verd. Alkohol gelöst und durch Soda gefällt, dann in Chloroform (+ wenig Alkohol) gelöst und durch Ligroin gefällt (WEDEKIND, *B.* **30**, 446). — Orangegelbe Prismen. F: 199°; unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und in Alkalien; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Umschütteln violett; gibt in äther. Lösung mit Chlorwasserstoff keinen Niederschlag (W., *B.* **30**, 447). Wird von Salpetersäure oder auch von nitrosen Gasen zu 2.5-Diphenyl-tetrazol $C_6H_5\cdot C\begin{matrix}N=N\\ N-N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4022) oxydiert (W., *B.* **30**, 449).

N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol $C_{20}H_{16}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 2139.

---

1) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.
2) Zur Bezifferung der vom Namen „Guanazylbenzol" abgeleiteten Namen vgl. S. 6.

N^a-Phenyl-N^h-[4-sulfo-phenyl]-C-phenyl-formazan[1], **a-Phenyl-h-[4-sulfo-phenyl]-formazylbenzol**[1], Formazylbenzol-IIp-sulfonsäure[2] $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \!\!>\!\! C \cdot C_6H_5$ ($C_6H_5 \cdot N:N$). *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der β-[α-Oxy-benzyl]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 640) (vgl. BILTZ, MAUÉ, SIEDEN, *B.* **35**, 2004) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Soda (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 747). — $NaC_{19}H_{15}O_3N_4S$. Dunkelrote Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 135° (F., SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün, wird braun (F., SCH.). Färbt Wolle und Seide dunkelrot (F., SCH.). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure + Eisessig entstehen Phenyl-benzo-1.2.4-triazin $C_6H_4\langle{}^{N=N}_{N=C \cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3813) und Anilin (F., SCH.). Die Spaltung mit Zinkstaub und Schwefelsäure ergibt β-Benzoyl-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 642) und Phenylhydrazin (F., SCH.).

N^h-Phenyl-N^a-[4-sulfo-phenyl]-C-phenyl-formazan[1], **h-Phenyl-a-[4-sulfo-phenyl]-formazylbenzol**[1], Formazylbenzol-IIIp-sulfonsäure[2] $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ / $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ $>C \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 2152.

N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-formazylbenzol $C_{23}H_{18}O_3N_4S$ = $C_6H_5 \cdot N:N$ / $HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N$ $>C \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ / $HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N$ $>C \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 2154.

N-Phenyl-N'-[4-acetamino-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-acetamino-phenyl]-formazylbenzol $C_{21}H_{19}ON_5$ = $C_6H_5 \cdot N:N$ / $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N$ $>C \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ / $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ $>C \cdot C_6H_5$ s. Syst. No. 2172.

[Diphenylen-(4.4')]-bis-[phenyl-formazylbenzol] $C_{38}H_{30}N_8$ = $[C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(C_6H_5): N \cdot NH \cdot C_6H_4-]_2$ bezw. $[C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4-]_2$ s. S. 88.

N.N'-Diphenyl-C-[4-chlor-phenyl]-formazan, Ip-Chlor-formazylbenzol[2] $C_{19}H_{15}N_4Cl$ = $C_6H_5 \cdot N:N$ / $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ $>C \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus dem nicht näher beschriebenen 4-Chlor-benzaldehyd-phenylhydrazon und Diazobenzol in Gegenwart von wäßrig-alkoholischem Kali (FICHTER, FRÖHLICH, *C.* **1903** II, 426). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

N-Phenyl-N'-[4-sulfo-phenyl]-C-[4-chlor-phenyl]-formazan $C_{19}H_{15}O_3N_4ClS$ = $C_6H_5 \cdot N:N$ / $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N$ $>C \cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ / $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ $>C \cdot C_6H_4Cl$ s. Syst. No. 2152.

N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-C-[4-chlor-phenyl]-formazan $C_{23}H_{17}O_3N_4ClS$ = $C_6H_5 \cdot N:N$ / $HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N$ $>C \cdot C_6H_4Cl$ bezw. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N$ / $HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N$ $>C \cdot C_6H_4Cl$ s. Syst. No. 2154.

Benzolazo-2-nitro-benzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Umlagerung von α-Nitroso-β-[2-nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 417) mittels Pyridins (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 81; vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317). — Orangegelbe Nadeln. Sintert bei ca. 151° und schmilzt unter Zersetzung bei 153,5—154° (korr.); schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (BA., P.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit olivgrüner, dann violetter, Natronlauge mit gelber Farbe (BA., P.).

Benzolazo-3-nitro-benzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 137) mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 72). Aus α-Nitroso-β-[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 417) durch Umlagerung mittels Natriumäthylats oder Pyridins (BA., P., *B.* **36**, 75; vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317). — Isabellfarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzungspunkt: 183°; leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in Äther und Benzol; löslich in Natronlauge (BA., P.). Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt eine olivgrüne, dann violettrote Lösung (BA., P.).

O-Benzoyl-benzolazo-3-nitro-benzaldoxim, Benzolazo-3-nitro-benzaldoxim-benzoat $C_{20}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(C_6H_4 \cdot NO_2):N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von Benzolazo-3-nitro-benzaldoxim in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 73). — Rubinrote Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 153°. Der Zersetzungspunkt ist sehr stark von der Art des Erhitzens abhängig. Sehr leicht löslich in Aceton und siedendem Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzolazo-4-nitro-benzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 137) mit Isoamylnitrit und Pyridin bei Zimmertemperatur (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 77). Durch Umlagerung von α-Nitroso-β-[4-nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 417) mittels Pyridins (BA., P., *B.* **36**, 79; vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 180,8° (korr.) unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol (BA., P.). Konzentrierte Schwefelsäure löst violettrot, Natronlauge orangerot (BA., P.).

N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-C-[4-nitro-phenyl]-formazan $C_{19}H_{15}O_3N_5 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ s. S. 115.

N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-C-[4-nitro-phenyl]-formazan $C_{20}H_{17}O_3N_5 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ s. S. 115.

N-Phenyl-N'-guanyl-C-[4-nitro-phenyl]-formazan, 1p-Nitro-guanazylbenzol[1]) $C_{14}H_{13}O_2N_7 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus [4-Nitro-benzal]-aminoguanidin (Bd. VII, S. 261), gelöst in Alkohol, und Benzoldiazoniumchloridlösung bei −5° (WEDEKIND, *B.* **30**, 448). — Braungelbes Pulver. F: 209° (W., *B.* **30**, 449). — Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht 2-Phenyl-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\begin{matrix}\nearrow N:N\\ \searrow N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4022) (W., *B.* **31**, 478).

N.N'-Diphenyl-C-benzyl-formazan $C_{20}H_{18}N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus salzsaurem Phenacetimino-äthyläther (Bd. IX, S. 440) und Phenylhydrazin in absol. Alkohol, neben β-[α-Imino-β-phenyl-äthyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 262) (VOSWINCKEL, *B.* **36**, 2486). — Zinnoberrote, stark metallglänzende Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 127°. Mit Schwefelammonium entsteht Nβ.Nβ'-Diphenyl-phenacethydrazidin (Bd. XV, S. 262).

p-Toluyl-phenyl-diimid, p-Toluyl-azo-phenyl $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus β-p-Toluyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 262) in wasserfreiem Äther durch Oxydation mit nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure, D: 1,38) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 600). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 41°; schwer löslich in Alkohol, Petroläther, leicht in anderen organischen Solvenzien (P., CH.). — Phenylhydrazin oder nascierender Wasserstoff reduzieren zu β-p-Toluyl-phenylhydrazin (P., CH.). Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen mit absol. Alkohol (P., *G.* **39** II, 323).

Benzolazo-iminoacetonitril, Benzoldiazocyanid-hydrocyanid $C_8H_6N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2074. — *B.* Beim Eintröpfeln einer kalten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumsulfat oder -nitrat (Syst. No. 2193) in gut gekühlte wäßrige Cyankaliumlösung (GABRIEL, *B.* **12**, 1638). — Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 70° (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 670), 69° (GA.). — Sehr leicht zersetzbar; gibt beim Kochen mit Wasser Blausäure ab und verharzt (GA.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung entsteht Imino-phenylhydrazino-acetonitril (Bd. XV, S. 266) (H., SCH., *B.* **28**, 2082).

N.N'-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure, N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure, schlechthin Formazylameisensäure genannt $C_{14}H_{12}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2H$. *B.* Durch 4—5 Minuten langes Kochen von 1 Tl. N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-methylester oder -äthylester (S. 21), gelöst in 10 Tln. Alkohol, mit 5 Tln. 12%iger Natronlauge (v. PECHMANN, *B.* **25**, 3185). Durch Erwärmen von 5 g N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester, gelöst in heißem Alkohol, mit 5 ccm 33%iger Natronlauge (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *J. pr.* [2] **65**, 127; vgl. BA., WH., *B.* **25**, 3203). Aus N.N'-Diphenyl-formazylcyanid (S. 22) bei ca. 1½-stdg. Kochen mit der berechneten Menge Kalilauge am Rückflußkühler (WEISSBACH, *J. pr.* [2] **67**, 401). — Kirschrote, metallisch glänzende Nädelchen (aus Alkohol). F: 163° (WEI.); schmilzt, rasch erhitzt, bei 162—163° unter Zerfall in N.N'-Diphenyl-formazan (S. 13) und Kohlendioxyd (v. P.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, mäßig in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Aceton und Benzol (BA., WH.; vgl. v. P.). — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (v. P.) oder beim Kochen mit einer Mischung von Eisessig und Essigsäureanhydrid

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.

(BA., WH.) N.N′-Diphenyl-N-acetyl-formazan (S. 14). Reagiert in alkal. Lösung mit Diazobenzol unter Bildung von [N.N′-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (v. P.; BA., WH.). — Salze: BA., WH. Ammoniumsalz. Grünlichbraune, metallisch glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $NaC_{14}H_{11}O_2N_4$. Braunrote bronzeglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200—201°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem. — $KC_{14}H_{11}O_2N_4$. Braunrote bronzeglänzende Blättchen und Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 188—189°. Leicht löslich in heißem, viel schwerer in kaltem Wasser. — $AgC_{14}H_{11}O_2N_4$. Dunkelgrünbrauner krystallinischer Niederschlag mit grünem Reflex. Verpufft beim Erhitzen. Kaum löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Braunrote bronzeglänzende Nädelchen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

N-Phenyl-N′-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure, N-Phenyl-N′-p-tolyl-formazylameisensäure $C_{15}H_{14}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>C\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}\!>C\cdot CO_2H$ s. S. 68.

N.N′-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure-methylester, N.N′-Diphenyl-formazylameisensäure-methylester, Formazylameisensäuremethylester $C_{15}H_{14}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Mesoxalsäure-monomethylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 370) in eiskalter alkalischer Lösung beim Zusatz von Benzoldiazoniumchloridlösung (v. PECHMANN, *B.* **25**, 3184). Aus 1 Mol.-Gew. Malonester (Bd. II, S. 573), gelöst in 1 Mol.-Gew. methylalkoholischer Natriummethylatlösung, und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid, gelöst in Methylalkohol, bei 0° (v. P.). Aus dem Silbersalz der Formazylameisensäure (s. o.) durch Methyljodid (v. P.). — Rote Nadeln mit blauem Reflex (aus Methylalkohol). F: 134—135°. Etwas weniger löslich als der entsprechende Äthylester (s. u.).

N-Phenyl-N′-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure-methylester, N-Phenyl-N′-p-tolyl-formazylameisensäure-methylester $C_{16}H_{16}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>C\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}\!>C\cdot CO_2\cdot CH_3$ s. S. 68.

N.N′-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester, N.N′-Diphenyl-formazylameisensäure-äthylester, Formazylameisensäureäthylester $C_{16}H_{16}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 580) und Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol in der Kälte (v. PECHMANN, *B.* **25**, 3184). Neben β-Oxo-α-phenylhydrazono-propionsäure-äthylester (Bd. XV, S. 357) aus Natriumformylessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 627) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung bei 0° (MICHAEL, *B.* **38**, 2101). Beim Versetzen eines Gemisches von Benzoldiazoniumchloridlösung und Acetessigsäureäthylester (Bd. III, S. 632) in alkal. Lösung mit überschüssigem Alkali (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3202; *J. pr.* [2] **65**, 125). Aus 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 1 Mol.-Gew. Oxalessigsäurediäthylester (Bd. III, S. 782) in schwach alkal. Lösung (W. WISLICENUS, JENSEN, *B.* **25**, 3455; RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 83). Beim Versetzen einer eiskalten alkalischen Lösung von Mesoxalsäure-monoäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 370) mit der äquimolekularen Menge Benzoldiazoniumchlorid (v. P., *B.* **25**, 3183). Aus 1 Mol.-Gew. β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, Bd. XV, S. 360) und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Alkalilauge (BA., WH., *B.* **25**, 3202; *J. pr.* [2] **65**, 124). Durch längere Einw. einer durch Soda schwach alkalisch gemachten Benzoldiazoniumchloridlösung auf γ-Chlor-β-oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Bd. XV, S. 364) (FAVREL, *C. r.* **145**, 195). Aus dem Silbersalz der N.N′-Diphenyl-formazylameisensäure (s. o.) durch Äthyljodid (v. P., *B.* **25**, 3185). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. des Kaliumsalzes der Hydrazimethylen-carbonsäure-äthylester-sulfonsäure $C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH\!<\!\begin{matrix}NH\\N\cdot SO_3K\end{matrix}$ [1]) (Syst. No. 3641) in die auf 0° abgekühlte alkalische Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (v. P., *B.* **29**, 2163). — *Darst.* Die Benzoldiazoniumchloridlösung aus 178,7 g Anilin, 132,5 g Natriumnitrit und 455 g Salzsäure wird in eine Lösung von 750 g Ätzkali in 7500 g Wasser eingerührt; dazu gibt man bei 0 bis +3° eine frisch bereitete kalte Lösung von 125 g Acetessigester in 2500 ccm 10%iger Kalilauge; das sich abscheidende Harz wird pulverisiert, mit Eiswasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert (BA., WH., *J. pr.* [2] **65**, 125). — Scheidet sich aus heißgesättigter

---

[1]) Entsprechend der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von DARAPSKY, PRABHAKER (*B.* **45**, 2619) und STAUDINGER (*Helv. chim. Acta* **5**, 94) sind die von v. PECHMANN als Hydraziverbindungen formulierten Körper als Hydrazone aufzufassen.

alkoholischer Lösung in braungelben Blättchen aus, die beim Stehen in der Mutterlauge in rote Prismen mit bläulichem Reflex übergehen (v. P., *B.* **25**, 3184; vgl. auch Ba., Wh., *J. pr.* [2] **65**, 126). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 113—114° (W. Wi., J.), 114—115° (Mi.), 114,5—115° (Ba., Wh.), bei raschem Erhitzen bei 117° (v. P., *B.* **25**, 3184; **29**, 2163; Mi.; Ba., Wh.), 116—117° (Ra.), 117—118° (Favrel). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther und Eisessig, etwas weniger leicht in Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol und Petroläther (W. Wi., J.); unlöslich in kalter wäßriger Alkalilauge (Ba., Wh.). Wird durch wäßrig-alkoholische Natronlauge zu Formazylameisensäure (S. 20) verseift (v. P., *B.* **25**, 3185; Ba., Wh.). Färbt konz. Schwefelsäure tief violett (W. Wi., J.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure N.N'-Diphenyl-formazan (S. 13), Phenazin (Syst. No. 3487), α-Phentriazin $C_6H_4<\begin{matrix}N=CH\\N=N\end{matrix}$ (Syst. No. 3809) und Anilin (Ba., Wh.). Liefert beim Versetzen der alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Isoamylnitrit und ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew. starker alkoholischer Salzsäure 2.3-Diphenyl-5-carbäthoxy-tetrazoliumchlorid $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C\begin{matrix}\nearrow N=N(C_6H_5)Cl\\ \searrow N-N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4173) (v. P., Runge, *B.* **27**, 2924). — $AgC_{16}H_{15}O_2N_4$. Braunroter Niederschlag mit grünem Reflex (Ba., Wh.).

N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester, N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylameisensäure-äthylester $C_{17}H_{18}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 69.

N.N'-Diphenyl-C-cyan-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylcyanid, Formazylcyanid $C_{14}H_{11}N_5 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot CN$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchloridlösung auf 1 Mol.-Gew. Cyanessigsäure (Bd. II, S. 583) und Neutralisieren der Lösung mit Soda (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 400). Man verseift 15 g Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) mit verd. Natronlauge und trägt die Lösung bei 0° in eine alkalisch gemachte Benzoldiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 24,6 g Anilin, ein (Wedekind, *B.* **30**, 2995; vgl. v. Rothenburg, *B.* **27**, 689). — Bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 158° (Wei.), 158—159° (Wed.). Schwer löslich mit roter Farbe in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, sonst leicht löslich (Wed.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau (Wed.). — Wird durch Kochen mit Kalilauge zu N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure (S. 20) verseift (Wei.). Gibt beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung in Chloroform bei Gegenwart von alkoh. Salzsäure 2.3-Diphenyl-5-cyan-tetrazoliumchlorid $NC\cdot C\begin{matrix}\nearrow N=N(C_6H_5)Cl\\ \searrow N-N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 4173) (Wed.).

Bis - [N.N' - diphenyl - formazyl], schlechthin Diformazyl genannt $C_{26}H_{22}N_8 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C-C<\begin{matrix}N:N\cdot C_6H_5\\N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Diazobenzol in alkal. Lösung auf Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) (Bamberger, Kuhlemann, *B.* **26**, 2979; B., Müller, *J. pr.* [2] **64**, 215) oder Hydrochelidonsäure (Bd. III, S. 804) (B., K., *B.* **26**, 2980; B., M., *J. pr.* [2] **64**, 220). Aus Dioxobernsteinsäure-phenylosazon (Bd. XV, S. 383) und Diazobenzol in alkal. Lösung (B., K., *B.* **26**, 2981; B., M., *J. pr.* [2] **64**, 219). — Grünlichbraune Blättchen mit metallischem Reflex. F: 226° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin; löst sich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. — Alkoholisches Schwefelammonium erzeugt in der Kälte Oxaldiimidsäure-bis-phenylhydrazid (Diamidrazon, Bd. XV, S. 268). — $C_{26}H_{22}N_8 + HCl$. Zersetzt sich bei 248° nach vorhergehender Verflüssigung. — $C_{26}H_{22}N_8 + H_2SO_4$. Dunkelorangerote Nädelchen oder Blättchen mit goldgrünem Reflex. Beginnt bei 116° zu schmelzen; zersetzt sich bei 232°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser; sehr schwer löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser. — Acetat. Rote, goldig schimmernde Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich zwischen 275 und 282°.

β-[N.N'-Diphenyl-formazyl]-acrylsäure, schlechthin Formazylacrylsäure genannt $C_{16}H_{14}O_2N_4 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Glutaconsäure (Bd. II, S. 758) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat unter starker Kühlung (Henrich, Thomas, *B.* **40**, 4927). — Rotbraune verfilzte Nädelchen (aus Alkohol). Verändert sich bei 160° und schmilzt bei 199° unter Gasentwicklung. Mäßig löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton in der Kälte, leicht in der Wärme, schwer in heißem Benzol und Chloroform. Die blaugrüne Lösung in konz. Schwefel-

säure geht durch Grün in schmutzig Gelbgrün über. Beim Erwärmen mit Sodalösung entsteht eine gelbrote Lösung. — Natriumsalz. Dunkle gelbglänzende Blättchen. Schwer löslich.

Äthylester $C_{18}H_{18}O_2N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der β-[N.N'-Diphenyl-formazyl]-acrylsäure (s. o.) in absolut-alkoholischer Lösung mit Äthyljodid (HENRICH, THOMAS, *B.* **40**, 4928). Man fügt Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer ammoniakalischen Lösung von γ-Oxalcrotonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 825) (PRAGER, *A.* **338**, 381). — Bordeauxrote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 123° (HE., TH.), 128° (P.). Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Eisessig, leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, ziemlich löslich in Ligroin (HE., TH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün (P.; HE., TH.).

N - Phenyl - diimid - N' - carbonsäure, Benzolazoameisensäure („Phenylazocarbonsäure", „Benzoldiazocarbonsäure") $C_7H_6O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation von 1-Phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 287) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (THIELE, *B.* **28**, 2600). Das Kaliumsalz entsteht ferner beim Verreiben des Amids (s. u.) mit verdünnter Kalilauge (TH.). — $KC_7H_5O_2N_2$. Orangerote Nädelchen. Zerfällt mit Wasser unter Bildung von Stickstoff, Azobenzol, Phenylhydrazin, Benzol.

Äthylester $C_9H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von etwas mehr als 0,586 g Kaliumpermanganat, gelöst in wenig Wasser, in die Lösung von 2 g Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester (Bd. XV, S. 286) in Eisessig; man verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Chloroform (WIDMAN, *B.* **28**, 1927). Entsteht ferner aus Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester durch Oxydation in Chloroformlösung mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd (HELLER, *A.* **263**, 279). — Rotes Öl. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (W.). — Liefert bei Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge Phenylhydrazin-β-carbonsäureäthylester (H.). Gibt mit starkem Ammoniak Benzolazoameisensäureamid (W.).

Amid $C_7H_7ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenylsemicarbazid (Bd. XV, S. 287) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (WIDMAN, *B.* **28**, 1926) oder mit Eisenchloridlösung (YOUNG, *Soc.* **67**, 1067). Aus 1-Nitroso-1-phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 418) beim Schmelzen oder beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit und Alkohol auf 50—60° (W., *B.* **28**, 1925). Beim Schütteln von Benzolazoameisensäure-äthylester mit starkem Ammoniak (W., *B.* **28**, 1927). — *Darst.* Beim allmählichen Vermischen einer Lösung von 10 g 1-Phenyl-semicarbazid in 200 ccm kochendem Wasser mit einer heißen Mischung von 7 g Kaliumpermanganat, 45 ccm n-Schwefelsäure und 150 g Wasser (W.; *B.* **28**, 1926). Man löst 20 g 1-Phenyl-semicarbazid in möglichst wenig kochendem Wasser, gießt auf Eis, versetzt mit 30 g Magnesiumsulfat und läßt dann bei etwa 20° gesättigte Kaliumpermanganatlösung zufließen, solange sie noch verbraucht wird; man befreit das gefällte Amid durch schweflige Säure von Braunstein und Magnesia (THIELE, *B.* **28**, 2599). — Krystallisiert aus Benzol und auch aus Wasser in wasserfreien roten Nadeln vom Schmelzpunkt 114° (W.); scheidet sich aber aus Wasser bisweilen auch in wasserhaltigen Krystallen ab, die bei 84° schmelzen (TH.). Etwas flüchtig mit Wasserdampf (Y.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, heißem Wasser, heißem Benzol, schwer in Äther (W.). — Liefert bei Einw. von alkalischem Natriumhypochlorit Azidobenzol $C_6H_5\cdot N_3$ (Bd. V, S. 276) (DARAPSKY, *B.* **40**, 3038; *J. pr.* [2] **76**, 454). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° 1.5-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(3) (Syst. No. 3876) (Y.). — $KC_7H_6ON_3$. Dunkelrote Blättchen. Zersetzt sich bei 103—104° unter Verpuffen; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Benzol und Äther (TH.).

Methylamid $C_8H_9ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Methyl-1-phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 288) in Chloroform mit Quecksilberoxyd (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 650). — Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 86°.

Anilid $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Eisenchlorid in eine alkoh. Lösung von 1.4-Diphenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 288) in der Kälte (BUSCH, BECKER, *B.* **29**, 1691). Durch Einw. von salpetriger Säure auf 1.4-Diphenyl-semicarbazid in der Wärme (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1369). Beim Aufkochen von 1-Nitroso-1.4-diphenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 418) mit Eisessig (BU., BE., *B.* **29**, 1691). Beim Kochen der Verbindung $C_{13}H_{10}ON_4$ (Bd. XV, S. 296) mit Mineralsäuren (BU., BE., *B.* **29**, 1689). — Orangerote Blätter (aus verd. Alkohol). F: 121—122°; sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin; indifferent gegen Säure und Alkali (BU., BE.).

Nitril, Benzoldiazocyanid $C_7H_5N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CN$. Über Benzol-syn-diazocyanid vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 671; H., DANZIGER, *B.* **30**, 2534; H., *B.* **33**, 2164, 2166, 2178.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzolazoameisensäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{19}H_{16}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N''-Anilino-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 290) mit Alkohol und Quecksilberoxyd (MARCKWALD, WOLFF, *B.* **25**, 3118). — Hellrote metallglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (M., W.). — Liefert beim Erwärmen mit gesättigter alkoholischer Salzsäure N''-[4-Chlor-anilino]-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 429) (BUSCH, BRANDT, *B.* **39**, 1396).

Benzolazoameisensäure-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] $C_{21}H_{20}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N''-Anilino-N.N'-di-p-tolyl-guanidin (Bd. XV, S. 291) in alkoh. Lösung mit Quecksilberoxyd (SCHALL, *J. pr.* [2] **61**, 445). — Tiefrote Nädelchen. F: 115°.

Benzolazoameisensäure-[N-nitroso-N.N'-diphenyl-amidin] $C_{19}H_{15}ON_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazoameisensäure-[N.N'-diphenyl-amidin] mit Kaliumnitrit in kalter schwefelsaurer Lösung (SCH., *J. pr.* [2] **61**, 441 Anm. 2). — Dunkelviolettes Pulver.

Benzolazo-phenylimino-nitroso-methan $C_{13}H_{10}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO):N\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{13}H_{10}ON_4$, der früher diese Formel erteilt wurde, s. Bd. XV, S. 296.

Benzolazoameisensäure-phenylhydrazid bezw. **N.N'-Diphenyl-C-oxy-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylalkohol** $C_{13}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(OH):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ [1]), Diphenylcarbazon. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von 1.5-Diphenyl-carbohydrazid (Bd. XV, S. 292) mit alkoh. Kali (E. FISCHER, HELLER, *B.* **22**, 1935; HELLER, *A.* **263**, 274; CAZENEUVE, *C. r.* **130**, 1478; *Bl.* [3] **23**, 593) oder mit Kalium in Toluol (C., *C. r.* **130**, 1479; *Bl.* [3] **23**, 594); man zerlegt das Salz durch verd. Schwefelsäure (H.). Das Natriumsalz bildet sich beim Kochen von 1.5-Diphenyl-carbohydrazid mit alkoh. Natronlauge oder mit Natrium in Toluol (C., *C. r.* **130**, 1479; *Bl.* [3] **23**, 594), das Cuprosalz bei Zusatz einer alkoh. Lösung von 1.5-Diphenyl-carbohydrazid zu einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Cupriacetat (C., *C. r.* **130**, 1562; *Bl.* [3] **23**, 596), das Mercurosalz bei Zusatz von 12 g 1.5-Diphenyl-carbohydrazid, gelöst in 500 g 93 vol.-%igem Alkohol, zu einer Lösung von 31,8 g Mercuriacetat in 2 l Wasser (C., *C. r.* **130**, 1562; *Bl.* [3] **23**, 597), das Bleisalz beim Kochen von 1.5-Diphenyl-carbohydrazid in alkoh. Lösung mit Bleiacetat und Bleidioxyd (C., *Bl.* [3] **23**, 595). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 157° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol; unverändert löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (H.). — Wird von Zinkstaub und Natronlauge in Gegenwart von etwas Alkohol zu 1.5-Diphenyl-carbohydrazid reduziert (H.). Färbeeigenschaften: CAZENEUVE, SISLEY, *Bl.* [3] **23**, 769. — $NaC_{13}H_{11}ON_4$. Kastanienbraune Blättchen. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther (CAZENEUVE, *C. r.* **130**, 1479; *Bl.* [3] **23**, 594). — $KC_{13}H_{11}ON_4$. Violettschwarze Krystalle. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol (C., *C. r.* **130**, 1478; *Bl.* [3] **23**, 595). — $Cu_2C_{13}H_{10}ON_4$. Dunkelvioletter Niederschlag mit braunroten Reflexen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, besonders leicht in Chloroform; leicht zersetzlich; explodiert bereits unterhalb 100° (C., *C. r.* **130**, 1562; *Bl.* [3] **23**, 596). Zersetzt sich in der Chloroformlösung von selbst unter Bildung von Kupferchlorür und des betainartigen Anhydrids des 2.3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyds der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4110) (C., *Bl.* [3] **25**, 376; vgl. BAMBERGER, *B.* **44** [1911], 3744, 3748; B., PADOVA, ORMEROD, *A.* **446** [1926], 263). — $Cu(C_{13}H_{11}ON_4)_2$. Violetter Niederschlag (C., *C. r.* **130**, 1479; *Bl.* [3] **23**, 596). — $Hg_2C_{13}H_{10}ON_4$. Intensiv blauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; ist bedeutend beständiger als die Cuproverbindung (C., *C. r.* **130**, 1563; *Bl.* [3] **23**, 598). Zersetzt sich in seiner Benzollösung von selbst unter Bildung des betainartigen Anhydrids des 2.3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyds (C., *Bl.* [3] **25**, 377; vgl. B.; B., P., O.). — $Hg(C_{13}H_{11}ON_4)_2$. Blauer Niederschlag (C., *C. r.* **130**, 1479; *Bl.* [3] **23**, 595, 596). — $Pb(C_{13}H_{11}ON_4)_2$. Kirschroter Niederschlag (C., *C. r.* **130**, 1479; *Bl.* [3] **23**, 595).

$$C{<}^{N\cdot N\cdot C_6H_5}_{N:N\cdot C_6H_5}\quad (O\text{—})$$

N.N'-Diphenyl-formazan-C-sulfonsäure $C_{13}H_{12}O_3N_4S = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von alkoh. Salzsäure in eine Suspension der Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C(SO_3K)_2$ (Syst. No. 2248) in 10 Tln. Alkohol unter Kühlung (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2166). — Violette, blau reflektierende Blättchen (aus Essigester). Sintert bei 192°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die mit

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BAMBERGER, *B.* **44**, 3751; BA., PADOVA, ORMEROD, *A.* **446**, 266.

wenig Salpetersäure in Violett übergeht. Spaltet beim Kochen mit verd. Säuren Schwefeldioxyd und Phenylhydrazin ab. Bei der Reduktion entstehen Anilin, Phenylhydrazin und phenylhydrazono-methan-disulfonsaures Kalium (Bd. XV, S. 308).

N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-formazan-C-sulfonsäure $C_{13}H_{11}O_3N_4BrS$ = $\frac{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_4Br\cdot NH\cdot N}>C\cdot SO_3H$ bezw. $\frac{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{C_6H_4Br\cdot N:N}>C\cdot SO_3H$ s. S. 44.

N.N'-Diphenyl-C-nitro-formazan $C_{13}H_{11}O_2N_5 = \frac{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}>C\cdot NO_2$. *B.* Aus diazotiertem Anilin und Nitromethan (Bd. I, S. 74) in alkal. Lösung (BAMBERGER, *B.* **27**, 157; vgl. FRIESE, *B.* **8**, 1078) neben zahlreichen anderen Produkten (BAMBERGER, SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* **33**, 2043). Findet sich unter den Produkten der Einw. von Diazobenzol auf in verd. Kalilauge gelösten rohen (Nitroessigsäure enthaltenden) β-Nitro-äthylalkohol (Bd. I, S. 339) (DEMUTH, V. MEYER, *A.* **256**, 35). Durch Einw. von Säuren oder von Diazobenzol auf die α- oder die β-Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons (Bd. XV, S. 235) (B., SCH., *B.* **34**, 578, 586). Aus der α-Form des Nitroformaldehyd-phenylhydrazons durch Selbstzersetzung (B., SCH., *B.* **34**, 586). — *Darst.* Man gießt eine mit 2n-Natronlauge bei —5° bis —2° neutralisierte Benzoldiazoniumchloridlösung (aus 37,2 g Anilin, 120 ccm konz. Salzsäure, 250 ccm Wasser und 300 g Eis) in eine auf 0° abgekühlte, mit Eis versetzte Natriumisonitromethanlösung (erhalten durch Eintragen von 24,4 g Nitromethan in eine Lösung von 16 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser und 200 ccm Alkohol und Lösen des Niederschlages durch Zusatz von 2 l Wasser); nach kurzem Stehen bei 0° wird die Abscheidung abgesaugt; man erhält so 58—60 g eines hellroten Pulvers; je 6 g desselben werden mit 20 ccm 50%iger Essigsäure unter Schütteln bis zur lebhaften Gasentwicklung erhitzt und dann sofort gekühlt; man filtriert ab und wäscht die schwarzroten Krystallbrocken mit wenig Alkohol nach (B., SCH., L., *B.* **33**, 2059). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 161° unter Zersetzung (B., *B.* **27**, 157). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff (F.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (F.), in Alkalien mit roter Farbe (D., V. M.). — Liefert beim Behandeln mit Eisessig das betainartige Anhydrid des 2.3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyds der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4110) (B., *C.* **1898** II, 1050; vgl. B., *B.* **44** [1911], 3744; B., PADOVA, ORMEROD, *A.* **446** [1926], 281). Reagiert in alkal. Lösung mit Diazobenzol unter Bildung von N.N'-Diphenyl-formazylbenzol (S. 17) (B., *B.* **27**, 158).

$C<\frac{N\cdot N\cdot C_6H_5}{N:N\cdot C_6H_5}$ (O———)

N-Phenyl-N'-[4-sulfo-phenyl]-C-nitro-formazan $C_{13}H_{11}O_5N_5S$ = $\frac{C_6H_5\cdot N:N}{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}>C\cdot NO_2$ bezw. $\frac{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N}>C\cdot NO_2$ s. Syst. No. 2152.

Carbonyl-bis-phenyldiimid, Diphenylcarbodiazon $C_{13}H_{10}ON_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2CO$. Die unter dieser Formel von CAZENEUVE, *C. r.* **130**, 1562; **132**, 412; *Bl.* [3] **23**, 598; **25**, 377 beschriebene Verbindung ist nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von BAMBERGER, *B.* **44**, 3744, 3748 sowie von B., PADOVA, ORMEROD, *A.* **446**, 263 als betainartiges Anhydrid des 2.3-Diphenyl-5-oxy-tetrazoliumhydroxyds (s. nebenstehende Formel) erkannt worden und wird unter Syst. No. 4110 behandelt.

$C<\frac{N\cdot N\cdot C_6H_5}{N:N\cdot C_6H_5}$ (O———)

Bis-benzolazo-dinitromethan $C_{13}H_{10}O_4N_6 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C(NO_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dinitromethankalium (Bd. I, S. 78) mit Benzoldiazoniumchlorid, gelöst in Eisessig (DUDEN, *B.* **26**, 3010). — Orangerote Nädelchen. Schmilzt bei 75° unter Zersetzung. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln.

[N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol („Formazylazobenzol", „Benzolazoformazyl") $C_{19}H_{16}N_6 = \frac{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}>C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Acetaldehyd und Diazobenzol in alkal. Lösung (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 148). In geringer Menge aus Methylglyoxal-ω-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 155) und Benzoldiazoniumchlorid beim Eingießen in wäßrig-alkoholische Natronlauge (BA., *B.* **24**, 3264; vgl. v. PECHMANN, *B.* **25**, 3181). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Malonsäure (Bd. II, S. 566) und von Natriumacetat in Wasser mit 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (v. PECH., *B.* **25**, 3189). Beim Versetzen einer Lösung von Glyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 335) in verd. Alkali mit Benzoldiazoniumchloridlösung (v. PECH., *B.* **25**, 3180; WISLICENUS, *B.* **25**, 3457). Aus Acetondicarbonsäure (Bd. III, S. 789) und Diazobenzol in Gegenwart von überschüssiger Alkalilauge (v. PECH., JENISCH, *B.* **24**, 3259; vgl. v. PECH., *B.* **25**, 3181). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumacetat auf das Natriumsalz des Glyoxylsäurenitril-phenylhydrazons (Bd. XV, S. 337) in wäßr. Lösung (BERTINI, *G.* **31** I, 583). Durch Zusatz von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) zu Benzoldiazoniumchloridlösung und Eintragen der Mischung in Natronlauge (BA., MÜ., *B.* **27**, 149; *J. pr.* [2] **64**, 204). Beim Eintropfen einer alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure (Bd. III, S. 630) in eine alkalisch gemachte Lösung von 3—3,5 Mol.-Gew.

Benzoldiazoniumchlorid (BA., WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3210; *J. pr.* [2] **65**, 124, 138). Aus Diazobenzol und Mesoxalsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 370) in alkal. Lösung (v. PECH., *B.* **25**, 3189). Aus Diazobenzol und Benzolazoäthan (S. 7) in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung (BA., PEMSEL, *B.* **36**, 55). Aus N.N'-Diphenyl-formazan (S. 13) durch Kupplung mit Diazobenzol (v. PECH., *B.* **25**, 3180). Durch Eintragen einer alkalisch gemachten Lösung von Benzoldiazoniumsulfat in eine alkoh. Lösung von N.N'-Diphenyl-formazylmethylketon (S. 28) bei 0° (BA., LORENZEN, *B.* **25**, 3539; BA., DE GRUYTER, *J. pr.* [2] **64**, 224). Aus Diazobenzol und N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure (S. 20) in alkal. Lösung (v. PECH., *B.* **25**, 3189; BA., WH., *B.* **25**, 3205; *J. pr.* [2] **65**, 124, 138). Aus N.N'-Diphenyl-formazylglyoxylsäure (S. 30) und Diazobenzol in alkal. Lösung (BA., MÜ., *B.* **27**, 149; *J. pr.* [2] **64**, 204). — *Darst.* Benzoldiazoniumchlorid (aus 9,3 g Anilin) wird zu einer eiskalten Lösung von 40 g Ätzkali in 400 g Wasser gegeben und die Mischung zu 4,4 g Acetaldehyd, der mit etwas Eiswasser versetzt ist, zugefügt; das ausgeschiedene Harz wird wiederholt mit unzureichenden Mengen siedenden Alkohols extrahiert (man verwirft den ersten Auszug; aus den späteren scheiden sich dunkelrote Krystalle aus) (BA., MÜ., *J. pr.* [2] **64**, 199). — Dunkelrote bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 162° (BA., WH., *B.* **25**, 3205; BA., MÜ., *J. pr.* [2] **64**, 200), 162—163° (v. PECH., *B.* **25**, 3189). Mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig und in Aceton, sehr leicht in Chloroform und Benzol (BA., WH., *B.* **25**, 3205; BA., MÜ., *J. pr.* [2] **64**, 200). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grünblauer Farbe (BA., WH., *B.* **25**, 3205; BA., MÜ., *J. pr.* [2] **64**, 200). — Liefert mit Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot C{\lt}^{N=N(C_6H_5)Cl}_{N-N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4184) (v. PECH., RUNGE, *B.* **27**, 2930). — Salze: BA., MÜ., *B.* **27**, 149; *J. pr.* [2] **64**, 201. — $CuC_{19}H_{15}N_6$. Tiefschwarzgrünes Pulver. Verpufft beim Erhitzen. — $AgC_{19}H_{15}N_6$. Dunkelvioletter Niederschlag mit grünem Metallglanz. Verpufft beim Erhitzen.

[N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazan]-azo-benzol, [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-p-toluol $C_{20}H_{18}N_6 = {}^{C_6H_5\cdot N:N}_{CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{\gt}C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ bezw. ${}^{C_6H_5\cdot NH\cdot N}_{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N}{\gt}C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ s. S. 69.

[N.N'-Diphenyl-N-acetyl-formazan]-azo-benzol $C_{21}H_{18}ON_6 = {}^{C_6H_5\cdot N:N}_{C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N}{\gt}C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei sehr vorsichtigem Behandeln von [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 149). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt gegen 190°. Leicht löslich in organischen Solvenzien, außer in Ligroin.

Benzolazo-isothioformanilid-S-methyläther $C_{14}H_{13}N_3S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid (Bd. XV, S. 298) mit Quecksilberoxyd oder salpetriger Säure (BUSCH, HOLZMANN, *B.* **34**, 336, 337). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol + Äther). F: 66°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Ligroin. Lösung in Salzsäure rotgelb. — Wird von Schwefelwasserstoff wieder zu S-Methyl-1.4-diphenyl-isothiosemicarbazid reduziert.

Benzolazothioameisensäure-phenylhydrazid bezw. N.N'-Diphenyl-C-mercapto-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylmercaptan, Formazylmercaptan $C_{13}H_{12}N_4S = C_6H_5\cdot N:N\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(SH):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ [1]), Diphenylthiocarbazon. *B.* Bei $^1/_4$-stündigem Kochen von 1.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid (Bd. XV, S. 299) mit mäßig konzentriertem alkoholischem Kali; die filtrierte Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag von mitgefälltem 1-Phenyl-thiosemicarbazid durch Lösen in verd. Natronlauge befreit und die alkal. Lösung durch Schwefelsäure gefällt; der mit Wasser gewaschene und gepreßte Niederschlag wird in warmem Chloroform gelöst und aus der durch Abdampfen konzentrierten Lösung durch Alkohol gefällt (E. FISCHER, BESTHORN, *A.* **212**, 316; vgl. E. FI., *A.* **190**, 120). — Blauschwarze Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform mit dunkelroter Farbe; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (E. FI.). — Beim Erwärmen der Lösung in alkoh. Kali mit Mangansuperoxydhydrat entsteht das betainartige Anhydrid des 2.3-Diphenyl-5-mercapto-tetrazoliumhydroxyds (Formel I; Syst. No. 4110) (E. FI., BE.; vgl. dazu BAMBERGER, PADOVA, ORMEROD, *A.* **446** [1926], 271).

I. $C{\lt}^{N\cdot N\cdot C_6H_5}_{N:N\cdot C_6H_5}$, S——┘ (S verbunden mit C und N)

II. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C{\lt}^{N\cdot N\cdot C_6H_5}_{S\cdot C}$, $O{\lt}_{CO}{\gt}C_6H_4$

Diphenylthiocarbazon wird von verd. Natronlauge und Zinkstaub in der Kälte zu 1.5-Diphenyl-thiocarbohydrazid reduziert; beim Erwärmen entstehen Anilin und 1-Phenyl-thiosemicarbazid (E. FI., BE.). Bei Einw. von Thionylchlorid auf Diphenylthiocarbazon

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BAMBERGER, PADOVA, ORMEROD, *A.* **446**, 271.

in Benzol entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot C\langle^{N\cdot N\cdot C_6H_5}_{S\cdot SO}$ (Syst. No. 4656) (FREUND, WISCHEWIANSKY, *B.* **26**, 2495). Gelindes Erwärmen der benzolischen Lösung mit der berechneten Menge Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) führt zu der Verbindung der Formel II (Syst. No. 4656) (FR., WI.). Beim Zusammenbringen von Diphenylthiocarbazon, angerührt in wenig Benzol, mit einer Lösung von Phosgen (Bd. III, S. 13) in Toluol erhält man die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot C\langle^{N\cdot N\cdot C_6H_5}_{S\cdot CO}$ (Syst. No. 4615) (FR., KUH, *B.* **23**, 2826). Analog verläuft die Reaktion mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) (FR., KUH). Beim Erwärmen von Diphenylthiocarbazon mit Phenylisocyaniddichlorid (Bd. XII, S. 447) in Chloroform entsteht die Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot C\langle^{N\cdot N\cdot C_6H_5}_{S\cdot C:N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4615) (FR., KÖNIG, *B.* **26**, 2874). — Silbersalz. Braunvioletter Niederschlag. Unlöslich in Chloroform und Alkalien (E. FI., BE.). — $Zn(C_{13}H_{11}N_4S)_2 + H_2O$. *B.* Man mischt eine alkal. Lösung von Diphenylthiocarbazon mit einer alkal. Zinklösung und säuert dann mit Essigsäure oder kalter verdünnter Schwefelsäure an (E. FI., BE.). Prismen, dem Fuchsin ähnlich aussehend (aus konzentrierter warmer Chloroformlösung durch Zusatz von Alkohol). Ziemlich leicht löslich in warmem Chloroform, viel schwerer in Benzol; leicht löslich in verd. Alkalien.

Thiocarbonyl-bis-phenyldiimid, Diphenylthiocarbodiazon $C_{13}H_{10}N_4S = (C_6H_5\cdot N:N)_2CS$. Die unter dieser Formel von E. FISCHER, BESTHORN, *A.* **212**, 321 beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BAMBERGER, PADOVA, ORMEROD, *A.* **446** [1926], 271 als betainartiges Anhydrid des 2.3-Diphenyl-5-mercapto-tetrazoliumhydroxyds (s. nebenstehende Formel) formuliert worden und wird unter Syst. No. 4110 behandelt. $C\langle^{N\cdot N\cdot C_6H_5}_{N:N\cdot C_6H_5}$, S———

Derivate der Benzolazonitroessigsäure $C_8H_7O_4N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu die entsprechenden Derivate der Phenylhydrazono-nitroessigsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 271.

β-Benzolazo-isovaleriansäure $C_{11}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3)_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 10 g 1-Phenyl-3.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) $C_6H_5\cdot N\langle^{NH\cdot C(CH_3)_2}_{CO\cdot CH_2}$ (Syst. No. 3557) mit 10 g Bariumhydroxyd und 400 ccm Wasser (PRENTICE, *A.* **292**, 288). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 57,5—58°; äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer in heißem Wasser (P., *A.* **292**, 289). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder Zinn oder Zink und Salzsäure 1-Phenyl-3.3-dimethyl-pyrazolidon-(5) (P., *Soc.* **85**, 1669). — $AgC_{11}H_{13}O_2N_2$ (im Vakuum). Nadeln (aus heißem Wasser) (P., *A.* **292**, 290).

α.β-Bis-benzolazo-äthylen-α-carbonsäure-nitril $C_{15}H_{11}N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CN):CH\cdot N:N\cdot C_6H_5$ s. S. 33.

β-Benzolazo-crotonsäure $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht beim Vermischen der äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew. α-Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (BENDER, *B.* **20**, 2747), ferner durch Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung von Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 344) (NEF, *A.* **266**, 74); man verseift den Ester durch Erwärmen mit alkoh. Kali (B.). — Die freie Säure scheint nicht zu existieren (B.). Versetzt man das Kaliumsalz mit Salzsäure, so fällt ein voluminöser Niederschlag aus, der bald krystallinisch wird und dann ein äußerst zersetzliches, bräunlichgelbes Pulver bildet (B.). — $KC_{10}H_9O_2N_2$. Rotgelbe Schuppen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (B.).

Äthylester $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Das Molekulargewicht ist bestimmt; vgl. FREER, *Am.* **21**, 61. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 50,5° (BENDER, *B.* **20**, 2747), 51° (NEF, *A.* **266**, 75). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol (B.). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Schwefelammonium 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) und die Verbindung $\left[C_6H_5\cdot N\langle^{N\,:\,C\cdot CH_3}_{CO\cdot CH\,—}\right]_2$ (Syst. No. 4138) (B.). Wird von Brom unter heftiger Bromwasserstoffentwicklung zersetzt (FREER, *B.* **30**, 737).

N.N′-Diphenyl-C-[2-oxy-phenyl]-formazan, Io-Oxy-formazylbenzol[1]) $C_{19}H_{16}ON_4 = {}^{C_6H_5\cdot N:N}_{C_6H_5\cdot NH\cdot N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

S. 188) und Diazobenzol in alkal. Lösung (FICHTER, FRÖHLICH, *C.* **1903** II, 426). — Schwarzes Krystallpulver. F: 164—165°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther, schwerer in Petroläther, Alkohol; in Alkali mit brauner Farbe löslich. — Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung $C_6H_4\langle{N:C\cdot C_6H_4\cdot OH \atop N:N}$ (Syst. No. 3837).

N-Phenyl-N'-guanyl-C-[2-oxy-phenyl]-formazan, Io-Oxy-guanazylbenzol[1]) $C_{14}H_{14}ON_6 = {C_6H_5\cdot N:N \atop H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 7 g Salicylaldehyd-guanylhydrazon (Bd. VIII, S. 52), gelöst in 50 ccm Alkohol und 35 ccm Wasser, und einer mit Soda genau neutralisierten Benzoldiazoniumchloridlösung [aus 3,5 g Anilin, 10,5 g konz. Salzsäure, 7 g Natriumnitritlösung (1:2) und 70 g Wasser] in der Kälte (WEDEKIND, *B.* **31**, 2354). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 191—192°. Unlöslich in Ligroin, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N-Phenyl-N'-[4-sulfo-phenyl]-C-[2-oxy-phenyl]-formazan $C_{19}H_{16}O_4N_4S = {C_6H_5\cdot N:N \atop HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. ${C_6H_5\cdot NH\cdot N \atop HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot OH$ s. S. 278.

Anisoyl-phenyl-diimid, Anisoylazophenyl $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anissäure-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 326), in wasserfreiem Äther suspendiert, durch Oxydation mit nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure [D: 1,38]) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 599). — Amethystfarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 40°; schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leicht in anderen organischen Solvenzien (P., CH.). — Wird durch Zink und Essigsäure in alkoh. Lösung oder durch Phenylhydrazin in äther. Lösung zu Anissäure-phenylhydrazid reduziert (P., CH.). Auch beim Erhitzen mit absol. Alkohol erfolgt Reduktion zu Anissäure-phenylhydrazid (P., *G.* **39** II, 323).

Benzolazoanisaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 192) mit Isoamylnitrit und alkoh. Natriumäthylatlösung oder Pyridin (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 66). Aus α-Nitroso-β-anisal-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 417) durch Umlagerung mittels alkoh. Natriumäthylatlösung oder Pyridins (B., P., *B.* **36**, 70; vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). F: 147° (korr.) (Zers.); sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther, heißem Alkohol und heißem Benzol, sehr wenig in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig-grünbrauner, schnell rotviolett werdender Farbe (B., P.).

O-Benzoyl-benzolazoanisaldoxim, Benzolazoanisaldoximbenzoat $C_{21}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolazoanisaldoxim und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 67). — Orangerote Tafeln oder Prismen (aus Ligroin). Zersetzt sich bei 129—129,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig, heißem Ligroin und heißem Alkohol.

Benzolazo-[4-methoxy-phenyl]-dinitromethan $C_{14}H_{12}O_5N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

Benzolazomalonsäure $C_9H_8O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-phenylhydrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)_2$, Bd. XV, S. 370.

Benzolazo-cyanessigsäure $C_9H_7O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-mononitril-phenylhydrazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 371.

α.β-Bis-benzolazo-äthylen-α.β-dicarbonsäure-diäthylester $C_{20}H_{20}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$ s. S. 33.

Benzolazoglutaconsäure $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu Phenylhydrazono-glutaconsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 378.

α.γ-Bis-benzolazo-glutaconsäure-diäthylester $C_{21}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu γ-Benzolazo-α-phenylhydrazono-glutaconsäure-diäthylester $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$, S. 31.

N.N'-Diphenyl-C-acetyl-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylmethylketon, meist schlechthin Formazylmethylketon genannt $C_{15}H_{14}ON_4 = {C_6H_5\cdot N:N \atop C_6H_5\cdot NH\cdot N}\!>\!C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Aceton und Diazobenzol in alkal. Lösung bei 0° (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2794;

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.

BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3545 Anm.). Man vermischt eine alkoh. Lösung von Acetonyliden-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 155) mit wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung und gießt die Mischung in eishaltige Sodalösung (BA., LO., *B.* **25**, 3544; BAMBERGER, DE GRUYTER, *J. pr.* [2] **64**, 223). Aus dem 2-Phenylhydrazon des Butandion-(2.3)-als-(1) (Benzolazo-acetessigaldehyd, Bd. XV, S. 179) und Diazobenzol in alkal. Lösung (CLAISEN, *B.* **25**, 747). Aus dem 3-Phenylhydrazon des Pentantrions-(2.3.4) (Benzolazo-acetylaceton, Bd. XV, S. 179) und Diazobenzol in alkal. Lösung (CL., *B.* **25**, 747). Aus β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure (Benzolazoacetessigsäure, Bd. XV, S. 359) und Diazobenzol in Sodalösung (BA., DE GR., *J. pr.* [2] **64**, 223). — *Darst.* Man löst 65 g Acetessigsäureäthylester (Bd. III, S. 632) und 30 g Ätzkali in 1120 g Wasser, säuert die Lösung nach 24 Stunden an, versetzt sie bei 0° mit einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid, dargestellt aus 93 g Anilin, und gießt sofort in eiskalte überschüssige Sodalösung (BAMBERGER, *B.* **24**, 3262; BA., LO., *B.* **25**, 3539, 3545). — Rubinrote Prismen mit stahlblauem Reflex (aus Alkohol). F: 134—135° (BA., WU.). Löst sich in den üblichen organischen Solvenzien mit tiefroter Farbe; löslich in konz. Mineralsäuren mit violettblauer Farbe (BA., WU.). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine kalte, mit alkoh. Salzsäure versetzte Lösung von N.N'-Diphenyl-formazylmethylketon in wenig Chloroform entsteht 2.3-Diphenyl-5-acetyl-tetrazoliumchlorid $CH_3\cdot CO\cdot C{<}{N:N(C_6H_5)Cl \atop N\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4111) (WEDEKIND, *B.* **30**, 2997). Mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte entsteht neben Anilin α-Imino-α-phenylhydrazino-aceton (Brenztraubensäure-[ω-phenylamidrazon], Bd. XV, S. 341) (BA., LO., *B.* **25**, 3541; BA., DE GR., *B.* **26**, 2783; *J. pr.* [2] **64**, 233). Konz. Salzsäure spaltet in Anilin und Acetyl-benzo-1.2.4-triazin $C_6H_4{<}{N:C\cdot CO\cdot CH_3 \atop N:N}$ (Syst. No. 3877) (BA., LO., *B.* **25**, 3540; BA., DE GR., *J. pr.* [2] **64**, 231). Liefert mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel beim Erwärmen auf dem Wasserbade je nach den Versuchsbedingungen α-Imino-α-phenylhydrazino-aceton (BA., LO., *B.* **25**, 3543; BA., DE GR., *J. pr.* [2] **64**, 230) oder dessen Phenylhydrazon (F: 224°) (Bd. XV, S. 342) (BA., DE GR., *B.* **26**, 2785; *J. pr.* [2] **64**, 230). Erfolgt die Einw. von Phenylhydrazin unter Zusatz eines Verdünnungsmittels, z. B. Eisessig, so bildet sich in der Kälte N.N'-Diphenyl-formazylmethylketon-phenylhydrazon (s. u.), in der Siedehitze Anilin und 5-Benzolazo-2-phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C{<}{C(CH_3):N \atop N\text{———}N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3999) (BA., LO., *B.* **25**, 3542, 3543; BA., DE GR., *J. pr.* [2] **64**, 226, 227). Bei der Einw. von Diazobenzol in alkal. Lösung entsteht [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (BA., LO., *B.* **25**, 3539; BA., DE GR., *J. pr.* [2] **64**, 224). — Salze: BA., LO., *B.* **25**, 3545; BA., DE GR., *J. pr.* [2] **64**, 225. $NaC_{15}H_{13}ON_4$. Krystallisiert (aus Alkohol) mit 1 Mol. Alkohol in hochroten Prismen. — $AgC_{15}H_{13}ON_4$. Schwarzer Niederschlag.

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-C-acetyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-formazylmethylketon $C_{15}H_{13}O_3N_5 = {C_6H_5\cdot N:N \atop O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. ${C_6H_5\cdot NH\cdot N \atop O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N}{>}C\cdot CO\cdot CH_3$ s. S. 56.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-C-acetyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylmethylketon $C_{16}H_{16}ON_4 = {C_6H_5\cdot N:N \atop CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. ${C_6H_5\cdot NH\cdot N \atop CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N}{>}C\cdot CO\cdot CH_3$ s. S. 70.

N.N'-Diphenyl-formazylmethylketon-phenylhydrazon, Formazylmethylketon-phenylhydrazon $C_{21}H_{20}N_6 = {C_6H_5\cdot N:N \atop C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-formazylmethylketon (S. 28) in Eisessig und Phenylhydrazin in der Kälte (BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3542; BA., DE GRUYTER, *J. pr.* [2] **64**, 226). — Schwarze Nadeln. F: 165°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform mit dunkelroter Farbe. — Beim Erhitzen auf 170—180° oder beim Kochen mit Eisessig entstehen Anilin und 5-Benzolazo-2-phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3999).

N.N'-Diphenyl-C-benzoyl-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylphenylketon, meist schlechthin Formazylphenylketon genannt $C_{20}H_{16}ON_4 = {C_6H_5\cdot N:N \atop C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Neben $\alpha.\gamma$-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-butan (Benzolazo-benzoylaceton, Bd. XV, S. 181) aus Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) und Diazobenzol in stark alkalischer Lösung (BAMBERGER, WITTER, *B.* **26**, 2787; *J. pr.* [2] **65**, 140). Aus 1 Mol.-Gew. Benzoylessigsäure (Bd. X, S. 672) und $2^1/_2$ Mol.-Gew. Diazobenzol in Gegenwart von überschüssigem Alkali (BA., WI., *B.* **26**, 2787; *J. pr.* [2] **65**, 142). Aus Phenacal-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 167) in Alkohol durch

Diazobenzol in Gegenwart von überschüssiger Soda (BA., WI., *J. pr.* [2] **65**, 143). Aus α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-butan in Alkohol mit alkal. Diazobenzollösung (BA., WI., *B.* **26**, 2787; *J. pr.* [2] **65**, 142). — *Darst.* 5,4 g Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) werden durch 24-stdg. Stehen mit 2 g Kali in 40 g Wasser verseift und die Lösung des erhaltenen benzoylessigsauren Kaliums in die alkalisch gemachte Lösung von $2^1/_2$ Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid bei 0^0 eingerührt (BA., WI., *J. pr.* [2] **65**, 142). — Rubinrote metallglänzende Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 141—142° (BA., WI.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in kaltem Alkohol; löst sich in konz. Mineralsäuren unter Salzbildung mit rotvioletter Farbe (BA., WI.). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine kalte, mit alkoh. Salzsäure versetzte Lösung von N.N′-Diphenyl-formazylphenylketon in Chloroform entsteht 2.3-Diphenyl-5-benzoyl-tetrazoliumchlorid $C_6H_5\cdot CO\cdot C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N:N(C_6H_5)Cl}{N\cdot N\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 4119) (WEDEKIND, *B.* **30**, 2997). Mit alkoh. Schwefelammonium entsteht ω-Imino-ω-phenylhydrazino-acetophenon (Phenylglyoxylsäure-[ω-phenyl-amidrazon], Bd. XV, S. 351) (BA., WI.). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (1 Gewichtsteil konz. Säure + 1 Gewichtsteil Wasser) erfolgt Spaltung in Anilin und Benzoyl-benzo-1.2.4-triazin $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N:C\cdot CO\cdot C_6H_5}{N:N}$ (Syst. No. 3881) (BA., WI.). — Salze: BA., WI., *B.* **26**, 2788; *J. pr.* [2] **65**, 144. $NaC_{20}H_{15}ON_4$. Gelbbrauner Niederschlag. — $AgC_{20}H_{15}ON_4$. Schokoladenbrauner Niederschlag.

N.N′-Diphenyl-N-acetyl-C-benzoyl-formazan, N.N′-Diphenyl-N-acetyl-formazylphenylketon $C_{22}H_{18}O_2N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N}{>}C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 0,3 g N.N′-Diphenyl-formazylphenylketon (S. 29) mit 0,05 g Zinkchlorid und 5—6 ccm Essigsäureanhydrid etwa 1 Minute auf dem Wasserbade (BAMBERGER, WITTER, *B.* **26**, 2788; *J. pr.* [2] **65**, 144). — Hellorangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol. — Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und etwas Schwefelsäure entsteht Acetanilid.

N.N′-Diphenyl-formazylglyoxylsäure, Formazylglyoxylsäure $C_{15}H_{12}O_3N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot CO\cdot CO_2H$. Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 152; *J. pr.* [2] **64**, 208; B., *B.* **28**, 1285 Anm. 1.

a) Rote Form. *B.* Aus Diazobenzol und Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in alkal. Lösung, neben [N.N′-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) und Oxalsäure (B., M., *B.* **27**, 149; *J. pr.* [2] **64**, 203). — *Darst.* 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid wird in kalte $10^0/_0$ige wäßrige Lösung von 3 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd eingerührt und dann zu einer kalten Lösung von 1 Mol.-Gew. Brenztraubensäure, gelöst in einer $10^0/_0$igen wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd, eingerührt; vom nebenher entstehenden [N.N′-Diphenyl-formazan]-azo-benzol wird abgesaugt und das kalte Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert (B., M., *J. pr.* [2] **64**, 204). — Ponceaurote Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (B., M.). Leicht löslich mit roter Farbe in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin (B., M.). Alkalien lösen mit orangeroter Farbe; konz. Schwefelsäure löst mit tiefvioletter Farbe (B., M.). Kochende konzentrierte Salzsäure erzeugt Phenazin (Syst. No. 3487), Anilin und andere Produkte (B., M.). Wird bei kurzem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid auf dem Wasserbade in die gelbe Form (s. u.) umgewandelt (B., M.). Bei der Einw. von Diazobenzol in alkal. Lösung entstehen [N.N′-Diphenyl-formazan]-azobenzol und Oxalsäure (B., M.). — $Cu_3(C_{15}H_{10}O_3N_4)_2$(?). Gleicht im Aussehen dem Silbersalz (s. u.); ist in der Hitze explosiv (B., M.). — $Ag_2C_{15}H_{10}O_3N_4$. Schwarzes grünlichschimmerndes Pulver. Verpufft in der Hitze (B., M.).

b) Gelbe Form. *B.* Man löst 6 g Zinkchlorid in 30 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, versetzt nach dem Erkalten mit 2 g der roten Form der N.N′-Diphenyl-formazylglyoxylsäure (s. o.) und wärmt die Mischung an (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 151; *J. pr.* [2] **64**, 208). — Goldglänzende Nadeln (aus Benzol + wenig Essigsäureanhydrid). Schmilzt konstant bei 158°, bei raschem Erhitzen höher, und zwar bis 163° (B., M.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in heißem Benzol, heißem Chloroform und Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin (B., M.). Löst sich in konz. Schwefelsäure grün und wandelt sich dabei allmählich in die rote Form (s. o.) um (B., M.; B., JAGERSPACHER, *B.* **28**, 1285 Anm. 1). — $AgC_{15}H_{11}O_3N_4$. Dunkelbraunes Pulver (B., M., *J. pr.* [2] **64**, 209; B., J.).

N.N′-Diphenyl-formazylglyoxylsäure-phenylhydrazon, Formazylglyoxylsäure-phenylhydrazon $C_{21}H_{18}O_2N_6 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$. *B.* Man läßt äquimolekulare Mengen der N.N′-Diphenyl-formazylglyoxylsäure (rote Form) und

Phenylhydrazin in alkoh. Lösung 24 Stdn. stehen, gießt in viel kalte, stark verdünnte Sodalösung und säuert an; der braune Niederschlag wird mit Ammoniak aufgenommen und wieder ausgefällt (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **27**, 152; *J. pr.* [2] **64**, 209). — Dunkelbraunes

I. $C_6H_5 \cdot N<^{N = C \cdot N:N \cdot C_6H_5}_{CO-C:N \cdot NH \cdot C_6H_5}$ II. $C_6H_5 \cdot N<^{N = C \cdot N:N \cdot C_6H_5}_{N = C \cdot CO_2H}$

Pulver. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, noch leichter in Aceton, unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit Eisessig entstehen 3-Benzolazo-1-phenyl-5-oxo-4-[phenylhydrazono]-pyrazolin (Formel I; Syst. No. 3784) und 5-Benzolazo-2-phenyl-1.2.3-triazol-carbonsäure-(4) (Formel II; Syst. No. 3999).

N.N'-Diphenyl-formazylglyoxylsäure-methylester, Formazylglyoxylsäure-methylester $C_{16}H_{14}O_3N_4 = {C_6H_5 \cdot N:N \atop C_6H_5 \cdot NH \cdot N} > C \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt das aus N.N'-Diphenyl-formazylglyoxylsäure (rote Form) (S. 30), gelöst in der äquivalenten Menge Natronlauge, durch Silbernitrat gewonnene Monosilbersalz mit Methyljodid bei Zimmertemperatur im Dunkeln (B., M., *B.* **27**, 151; *J. pr.* [2] **64**, 206). — Rote Nadeln. F: 124—125°. — $AgC_{16}H_{13}O_3N_4$. Rotbrauner Niederschlag.

N.N'-Diphenyl-formazylglyoxylsäure-äthylester, Formazylglyoxylsäure-äthylester $C_{17}H_{16}O_3N_4 = {C_6H_5 \cdot N:N \atop C_6H_5 \cdot NH \cdot N} > C \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (B., M., *B.* **27**, 151; *J. pr.* [2] **64**, 207). — Rubinrote Blättchen oder Würfel (aus Benzol). F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Benzolazo-formylessigsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHO$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-phenylhydrazono-propionsäure-äthylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHO$, Bd. XV, S. 357.

Benzolazo-formylessigsäure-nitril, Benzolazo-cyanacetaldehyd $C_9H_7ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CHO$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-phenylhydrazono-propionsäure-nitril $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CHO$, Bd. XV, S. 358.

α-Benzolazo-acetessigsäure $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 359.

Benzolazo-ketencarbonsäurenitril-phenylhydrazon, Benzolazo-cyanketen-phenylhydrazon $C_{15}H_{11}N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CN):C:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu α.β-Bis-benzolazo-äthylen-α-carbonsäure-nitril $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CN):CH \cdot N:N \cdot C_6H_5$, S. 33.

Benzolazo-acetylbrenztraubensäure, Benzolazo-acetonoxalsäure $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-n-valeriansäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 378.

Benzolazo-oxalessigsäure-dialkylester $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot R) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot R$. Vgl. hierzu Oxo-phenylhydrazono-bernsteinsäure-dialkylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot R) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot R$, Bd. XV, S. 383.

Benzolazo-oxalessigsäure-äthylester-nitril, Benzolazo-cyanbrenztraubensäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu α-Oxo-α'-phenylhydrazono-bernsteinsäure-α-äthylester-α'-nitril $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 384.

γ-Benzolazo-α-phenylhydrazono-glutaconsäure-diäthylester (α.γ-Bis-benzolazo-glutaconsäure-diäthylester) $C_{21}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):CH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Glutaconsäurediäthylester (Bd. II, S. 759) und 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in verd. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat unter starker Kühlung (HENRICH, *B.* **35**, 1666; HENRICH, THOMAS, *B.* **40**, 4928). — Hochrote Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 117° unter Gasentwicklung; sehr leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in heißem, schwer in kaltem Ligroin; unlöslich in verd. Schwefelsäure und in kaltem Alkali (H., TH.). Die blaugrüne Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure verblaßt bald und geht in Dunkelgelbrot über (H., TH.). Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Erwärmen der Lösung in Alkohol auf dem Wasserbade erhält man 5-Benzolazo-6-oxo-1-phenyl-pyridazindihydrid-carbonsäure-(3)-äthylester (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3784) (H., TH.).

$C_6H_5 \cdot N<^{N = C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5}_{CO-C \cdot N:N \cdot C_6H_5}>CH$

Benzolazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{22}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 840) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW,

SCHLESINGER, *B.* **32**, 2885; 3281, vgl. DIMROTH, *B.* **40**, 2408). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 108° (B., SCHL.). Ziemlich leicht löslich, außer in Ligroin; unlöslich in verd. Soda (B., SCHL.). — Geht bei 10-stdg. Kochen mit Wasser, sowie beim Erhitzen im Vakuum in 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4)-diäthylester (Syst. No. 3667) über (B., SCH.; vgl. STOLZ, *B.* **33**, 263; B., *B.* **33**, 3266).

N.N'-Diphenyl-C-[3-sulfo-phenyl]-formazan, N.N'-Diphenyl-formazylbenzolsulfonsäure-(3), Formazylbenzol-Im-sulfonsäure[1]) $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}{>}C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Aus Benzaldehyd-sulfonsäure-(3)-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 396) und Diazobenzol in Soda unter Kühlung (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 750). — $NaC_{19}H_{15}O_3N_4S$. Rote Nädelchen.

N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-C-[3-sulfo-phenyl]-formazan, N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-formazylbenzol-sulfonsäure-(3) $C_{19}H_{15}O_3N_4IS$ = $\begin{matrix}C_6H_5\cdot N:N\\C_6H_4I\cdot NH\cdot N\end{matrix}{>}C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_5\cdot NH\cdot N\\C_6H_4I\cdot N:N\end{matrix}{>}C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ s. S. 50.

α-Benzolazo-β-amino-crotonsäure-äthylester $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):C(NH_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Imino-α-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(:NH)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 361.

α.γ-Bis-benzolazo-α.γ-dinitro-propan $C_{15}H_{14}O_4N_6$ = $[C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(NO_2)]_2CH_2$. Vgl. hierzu α.γ-Dinitro-α.γ-bis-phenylhydrazono-propan $[C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)]_2CH_2$, Bd. XV, S. 272.

α.β-Bis-benzolazo-äthylen $C_{14}H_{12}N_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH:CH\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742. — *B.* Beim Erwärmen von 5 Tln. Glyoxal-phenylosazon (Bd. XV, S. 154) mit 4 Tln. Kaliumdichromat, gelöst in 20 Tln. Wasser, und 5 Tln. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, *B.* **21**, 2755). Aus dem Phenylosazon des Chlorglyoxals $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CCl\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Bd. XV, S. 338) in Alkohol mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **38**, 2988). — Dunkelviolette Blättchen (aus Alkohol). F: 152° (v. PE., *B.* **21**, 2756; **30**, 2461; JONAS, v. PE., *A.* **262**, 291; D., PL.). — Wird durch Alkali schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt (D., PL.). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 2-Phenyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798) (v. PE., *B.* **21**, 2756; J., v. PE.). Geht bei längerem Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in Glyoxal-phenylosazon (Bd. XV, S. 154) über (D., PL.).

α.β-Bis-benzolazo-α-propylen $C_{15}H_{14}N_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):CH\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742. — *B.* Durch Versetzen von [β-Phenyl-hydrazino]-aceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 412) in Alkohol mit überschüssigem Natriumnitrit und Essigsäure (BENDER, *B.* **21**, 2498; vgl. BODFORSS, *B.* **52** [1919], 1770). Beim Erwärmen von 5 Tln. Methylglyoxal-phenylosazon (Bd. XV, S. 156) mit 4 Tln. Kaliumdichromat in 20 Tln. Wasser und 5 Tln. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, *B.* **21**, 2756). Aus dem Phenylosazon $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CCl\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Bd. XV, S. 342) und alkoh. Kali (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **38**, 2990). — Violette bis rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (BE.), 106—107° (v. PE.; D., PL.). Zersetzt sich bei ca. 124° (v. PE.; D., PL.). Löslich in Alkohol mit tiefroter Farbe, die auf Zusatz von konz. Salzsäure hellgelb wird (BE.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer Farbe, die beim Stehen in Rotbraun übergeht (D., PL.). — Wird durch Schwefelammonium sofort reduziert (BE.). Mit Phenylhydrazin erhält man Methylglyoxal-phenylosazon (v. PE.; D., PL.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 2-Phenyl-4-methyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798) (v. PE.).

β.γ-Bis-benzolazo-β-butylen $C_{16}H_{16}N_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(CH_3):C(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742. — *B.* Beim Erwärmen von 5 Tln. Diacetylphenylosazon (Bd. XV, S. 159) mit 4 Tln. Kaliumdichromat, gelöst in 20 Tln. Wasser, und 5 Tln. 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, *B.* **21**, 2755). — Dunkelbordeauxrote Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (Zers.). Löslich in Chloroform und Benzol,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

fast unlöslich in Eisessig; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, wird aber sofort schmutzigbraun (v. P.). — Geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Diacetyl-phenylosazon über (v. P.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure wird 2-Phenyl-4.5-dimethyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798) gebildet (v. P.).

α.δ-**Bis-benzolazo-*α.γ*-butadien** $C_{16}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot N:N \cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Durch Oxydation des Bis-phenylhydrazons des Butendials (Bd. XV, S. 163) mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol (MARQUIS, *A. ch.* [8] **4**, 238). — Rote, violett reflektierende Blättchen (aus siedendem Alkohol + Benzol). F: 174—175°; löslich in heißem Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich in Nitrobenzol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe. — Wird in Gegenwart von siedendem Toluol durch Phenylhydrazin in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt.

γ.ε-**Bis-benzolazo-*β.δ.ζ*-trioxo-*α.η*-bis-phenylhydrazono-heptan(?) (Tetrakis-benzolazo-diacetylaceton?)** $C_{31}H_{26}O_3N_8 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot CO \cdot CH(N:N \cdot C_6H_5)]_2CO$(?). Vgl. hierzu *β.δ.ζ*-Trioxo-*α.γ.ε.η*-tetrakis-phenylhydrazono-heptan(?), Bd. XV, S. 185.

α.β-**Bis-benzolazo-äthylen-*α*-carbonsäure-nitril** $C_{15}H_{11}N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH:C(CN) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742. — *B.* Beim Erwärmen von *α.β*-Bis-phenylhydrazono-propionsäure-nitril (Bd. XV, S. 358) mit Eisenchlorid oder mit Kaliumdichromat und verd. Essigsäure (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 3000). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (Zers.).

α.β-**Bis-benzolazo-äthylen-*α.β*-dicarbonsäure-diäthylester** $C_{20}H_{20}O_4N_4 = [C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5):]_2$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742. — *B.* Entsteht, wenn man gepulvertes Kaliumpermanganat in eine gesättigte Lösung der *α*-Form des Dioxobernsteinsäure-diäthylester-bis-phenylhydrazons (Bd. XV, S. 383, 384) in Äther einträgt und dann tropfenweise konz. Salzsäure zusetzt (ANSCHÜTZ, PAULY, *B.* **28**, 66). — Violettschwarze Nädelchen und granatrote Prismen. F: 143° (Zers.).

α.γ-**Bis-benzolazo-glutaconsäure-diäthylester** $C_{21}H_{22}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu *γ*-Benzolazo-*α*-phenylhydrazono-glutaconsäure-diäthylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$, S. 31.

N'-Brom-N-phenyl-diimid, Benzoldiazobromid $C_6H_5N_2Br = C_6H_5 \cdot N:N \cdot Br$. — Verbindung mit Kupferbromür $C_6H_5N_2Br + 2CuBr$ s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

N'-Benzolsulfonyl-N-phenyl-diimid, Benzoldiazophenylsulfon $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 6) und Benzoldiazoniumnitrat (KOENIGS, *B.* **10**, 1532). Aus Benzolsulfonsäure-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 413) und Quecksilberoxyd (K., *B.* **10**, 1533). Beim Schütteln von *α.β*-Dibenzolsulfonyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 415) mit Sodalösung (HANTZSCH, *B.* **31**, 641). — Rotgelbe Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch (FRIEDLÄNDER, *B.* **10**, 1532). F: 75—76° (K.), 78° (H., *B.* **31**, 641). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser, verd. Säuren und Alkalien (K.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Schwefeldioxyd in alkoh. Lösung Benzolsulfonsäure-phenylhydrazid (K.). Gibt beim Kochen mit Wasser Phenol und Stickstoff; wird in der Kälte von konz. Salzsäure, konz. Salpetersäure oder konz. Kalilauge nicht angegriffen (K.). Wird durch Chlorwasserstoff in äther. Lösung in Benzoldiazoniumchlorid und Benzolsulfinsäure gespalten (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 313). Kuppelt mit *β*-Naphthol in alkal. Lösung (H., *B.* **31**, 639). Reaktion mit Benzolsulfinsäure: HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2557.

N-Phenyl-diimid-N'-sulfonsäure, Benzoldiazosulfonsäure $C_6H_6O_3N_2S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3H$.

a) Labile Form, Benzol-syn-diazosulfonsäure $C_6H_6O_3N_2S = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ HO_3S \cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1715, 2099, 3527). Nur als Kaliumsalz bekannt. — $KC_6H_5O_3N_2S + H_2O$. *B.* Beim Eingießen einer Benzoldiazoniumnitratlösung in eine eiskalte, mit viel Kalium-

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STOLLÉ, *B.* **59**, 1742 sowie der Privatmitteilungen von STOLLÉ und MARQUIS.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

carbonat versetzte Lösung von Kaliumsulfit (HANTZSCH, *B.* **27**, 1715, 1726, 3527). Orangefarbene Blättchen. Leichter löslich als das stabile Salz (H., *B.* **27**, 1715). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 274. Zersetzt sich nach kurzer Zeit vollständig; explodiert bisweilen von selbst, regelmäßig aber beim Eintragen in konz. Schwefelsäure (H., *B.* **27**, 1715, 1721). Geht beim Stehen in wäßr. Lösung in das stabile Salz über (H., *B.* **27**, 1715, 1727). Geschwindigkeit dieser Umwandlung: H., *B.* **27**, 3532, 3533; H., SCHMIEDEL, *B.* **30**, 85. Entfärbt momentan Kaliumpermanganat- und Jodlösung (H., *B.* **27**, 3538; BAMBERGER, *B.* **27**, 2935). Verhält sich gegen Reduktionsmittel wie das stabile Salz (H., *B.* **30**, 342). Gibt beim Kochen mit Wasser reichlich Phenol (H., *B.* **27**, 1727). Spaltet bei der Einw. von Säuren leicht Schwefeldioxyd ab (H., *B.* **27**, 1728, 2100, 3538; B., *B.* **27**, 2930, 2935). Ist beständig gegen Alkali (H., *B.* **27**, 3537). Durch Silber-, Kupfer- oder Bleisalze werden sofort Metallsulfite gefällt (H., *B.* **27**, 1728). Reagiert sofort mit Phenolen in alkalischer Lösung unter Bildung von Oxyazofarbstoffen (H., *B.* **27**, 1715, 1727, 2970).

b) Stabile Form, Benzol-anti-diazosulfonsäure $C_6H_6O_3N_2S = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ N\cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1715, 2099, 3527). Nur in Form von Salzen bekannt. — $NH_4C_6H_5O_3N_2S$. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Tl. phenylhydrazin-β-sulfonsaurem Ammonium (Bd. XV, S. 415) mit 6—8 Tln. absol. Alkohol und überschüssigem Quecksilberoxyd (PAAL, KRETSCHMER, *B.* **27**, 1245). Gelbe Blättchen oder Nadeln. F: 205° (Zers.); leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_5O_3N_2S$. *B.* Beim Schütteln einer gesättigten Lösung von 5 g käuflichem Kaliumsulfit mit 2,5 g N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) und 10 g Äther (BAMBERGER, *B.* **30**, 371). Bei 1-stdg. schwachen Erwärmen von 3,4 g phenylhydrazin-α.β-disulfonsaurem Kalium (Bd. XV, S. 416) mit 3 g 2n-Natronlauge und 5 g 1,5%igem Wasserstoffsuperoxyd (BAMBERGER, MEYENBERG, *B.* **30**, 377). Bei mehrstündigem Stehen von 3 g Kalium-benzol-normaldiazotat oder -isodiazotat (Syst. No. 2193), gelöst in 30 ccm Wasser, mit 5 ccm Kaliumsulfitlösung, erhalten durch Sättigen von 2 g Ätzkali in 10 g Wasser mit Schwefeldioxyd und Zusatz von ca. 3,6 g Pottasche in der Kälte (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 1835). Man trägt Benzoldiazoniumnitrat in eine kaltgehaltene, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit ein, fällt mit Kalilauge und krystallisiert das Salz aus Wasser um (E. FISCHER, *A.* **190**, 73; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1715). Gelbe Krystalle (aus heißem Wasser). Ist erheblich schwerer löslich als das labile Salz (H., *B.* **27**, 1715, 1728). Ultraviolettes Absorptionsspektrum: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 274. Ist bei gewöhnlicher Temperatur stabil; versprüht beim Erhitzen schwach (H., *B.* **27**, 1721, 1728; vgl. E. F., *A.* **190**, 74). Wird beim Eintragen in konz. Schwefelsäure unter mäßiger Erwärmung und Bräunung gelöst (H., *B.* **27**, 1721). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (E. F., *A.* **190**, 74) unter Bildung von Phenol (H., *B.* **27**, 1728). Wird durch Schwefeldioxyd oder besser durch Zinkstaub und Essigsäure in phenylhydrazin-β-sulfonsaures Kalium übergeführt (E. F., *A.* **190**, 75). Gibt mit Bromwasser ziemlich glatt 2.4.6-Tribrom-phenol (E. F., *A.* **190**, 74). Trägt man in eine gesättigte, wäßrige, auf 30° abgekühlte Lösung des Salzes eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure ein, so scheidet sich Benzoldiazoniumperbromid (Syst. No. 2193) aus (E. F., *A.* **190**, 304 Anm.). Beim Kochen mit der Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumsulfit entsteht phenylhydrazin-4.β-disulfonsaures Kalium (Bd. XV, S. 643) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 864), während beim Schütteln in der Kälte phenylhydrazin-α.β-disulfonsaures Kalium gebildet wird (B., MEY., *B.* **30**, 376). Reagiert wesentlich langsamer mit Phenolen in alkal. Lösung als das labile Salz (H., *B.* **27**, 2970). — $AgC_6H_5O_3N_2S$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat in konzentrierter wäßriger Lösung (PA., KRE.). Goldglänzende Blätter. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (PA., KRE.).

Benzoldiazosulfonsäure-äthylester $C_8H_{10}O_3N_2S = C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_3\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem mit Alkohol verriebenen Silbersalz der stabilen Benzoldiazosulfonsäure (s. o.) und Äthyljodid, zuletzt auf dem Wasserbade (PAAL, KRETSCHMER, *B.* **27**, 1246). — Dunkelrotes zähes Öl. Unbeständig. Mischbar mit Alkohol und Essigester, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Wird durch Alkali leicht verseift.

Azoverbindungen, die systematisch von Substitutionsprodukten des Phenyldiimids als funktionelle Derivate abzuleiten sind.

α-[2-Chlor-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_8H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [α-Nitro-äthyliden]-2-chlor-phenylhydrazin $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 423.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2.2'-Dichlor-azobenzol $C_{12}H_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 129). Aus o-Chlornitrobenzol (Bd. V, S. 241) durch konzentrierte methylalkoholische Natriummethylatlösung (BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 145). — Orangefarbene Nadeln (aus Petroläther oder Alkohol). F: 137° (V., M.), 136° (BR.). — Liefert durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-mineralsaurer Lösung bei Gegenwart von etwas Zinnchlorür 2-Chlor-anilin und 3.3'-Dichlor-benzidin (Bd. XIII, S. 234) (BR.).

[2-Chlor-benzolazo]-formaldoxim $C_7H_6ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Bei Einw. von 2-Chlor-benzol-diazoniumacetat-(1) auf Malonsäure zweckmäßig bei Gegenwart von freier salpetriger Säure (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 376). Aus Glyoxylsäure-[2-chlor-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 423) und salpetriger Säure (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 136). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 150° (BU., W.; BU., M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, in warmem Benzol, schwer in Gasolin (BU., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung oder besser mit alkoh. Schwefelammonium β-Oximinomethyl-2-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 423) (BU., W.). Gibt mit konz. Salzsäure bei gelinder Wärme farblose, bei 143° schmelzende Nadeln (BU., W.).

[2-Chlor-benzolazo]-phenyldinitromethan $C_{13}H_9O_4N_4Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei 2-Chlor-diazobenzol, Syst. No. 2193.

N-[2-Chlor-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[2-Chlor-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol $C_{20}H_{15}O_2N_4Cl$ = $\begin{matrix}C_6H_4Cl\cdot N:N\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ s. S. 232.

α-[2-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 424.

N-[2-Chlor-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 2-Chlor-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 2-Chlor-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = \begin{matrix}C_6H_4Cl\cdot N\\ HO_3S\cdot N\end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 3530). — *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 2-Chlor-benzoldiazoniumnitrat-(1) und Kaliumsulfit in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat in konz. Lösung unter Eiskühlung (H., *B.* **27**, 3530; vgl. *B.* **27**, 1715, 1726). — $KC_6H_4O_3N_2ClS$. Rote Krystalle (H., *B.* **27**, 3530). Ist relativ beständig und isomerisiert sich in wäßr. Lösung nur langsam zum stabilen Salz; die Isomerisation wird noch verzögert durch Anwesenheit von Kaliumhydroxyd (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 74, 83). Wird durch Zinkstaub in alkal. Lösung augenblicklich entfärbt (H., *B.* **30**, 342).

b) Stabile Form, 2-Chlor-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = \begin{matrix}C_6H_4Cl\cdot N\\ N\cdot SO_3H\end{matrix}$ (vgl. H., *B.* **27**, 3531). — *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen der konz. Lösung des Kaliumsalzes der labilen Form (H., *B.* **27**, 3531). — $KC_6H_4O_3N_2ClS$. Gelbe Nadeln (H., *B.* **27**, 3531). Wird durch Zinkstaub in alkal. Lösung sofort entfärbt (H., *B.* **30**, 342).

3-Chlor-azobenzol $C_{12}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) und Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) (BAMBERGER, *B.* **29**, 103). — Hellorangegelbe Nadeln. F: 67,5°.

3.3'-Dichlor-azobenzol $C_{12}H_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) mittels ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 130). Entsteht aus dem durch elektrolytische Reduktion des m-Chlor-nitrobenzols (Bd. V, S. 243) in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat zunächst gebildeten 3.3'-Dichlor-azoxybenzol durch weitere Einw. des elektrischen Stromes (WÜLFING, D. R. P. 108427; *C.* **1900** I, 1175). Beim Erwärmen von 3.3'-Dichlor-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 424) in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid (LAUBENHEIMER, *B.* **8**, 1625). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 101°; wenig löslich in kaltem Alkohol (L.).

α-[3-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[3-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 425.

α-[4-Chlor-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_8H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-äthyliden]-4-chlor-phenylhydrazin $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 428.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11. § 12a.

γ-[4-Chlor-benzolazo]-γ-nitro-α-propylen $C_9H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-allyliden]-4-chlor-phenylhydrazin $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 428.

4-Chlor-azobenzol $C_{12}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) und Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) (BAMBERGER, *B.* **29**, 103) in Eisessig (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4090 Anm. 1). Man übergießt 100 g salzsaures 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) mit 220 ccm konz. Salzsäure und 2 l Wasser, fügt nach dem Erkalten 20 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, hinzu und läßt die filtrierte Lösung langsam in eine kochende Lösung von 40 g Kupferchlorür in 360 ccm konz. Salzsäure einfließen; man kocht einige Zeit, filtriert dann, wäscht den Niederschlag erst mit konz. Salzsäure, hierauf mit verd. Natronlauge und krystallisiert ihn aus Alkohol um (HEUMANN, MENTHA, *B.* **19**, 1687). Entsteht, neben Phosphorsäure-tris-[4-benzolazo-phenylester] (S. 105), beim Erwärmen von 4-Oxy-azobenzol (S. 96) mit Phosphorpentachlorid (HEUMANN, PAGANINI, *B.* **23**, 3553). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 90—91° (J., L.), 88—89° (H., M.), 87,5° (BA.). Sublimiert in braungoldglänzenden Blättchen (H., P.). Leicht löslich in Äther, Benzol und in heißem Alkohol (H., M.). — Gibt in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff Anilin, 4-Chlor-anilin und 2.3.5.4'-Tetrachlor-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 118); an Stelle der letztgenannten Verbindung wird bisweilen eine Verbindung $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$ (s. u.) erhalten (J., *A.* **367**, 317).

Verbindung $C_{12}H_{10}N_2Cl_2$. *B.* Aus 4-Chlor-azobenzol in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, neben anderen Produkten (JACOBSON, *A.* **367**, 319). — Bräunliche Blättchen (aus Alkohol). F: 182—183°.

4.4'-Dichlor-azobenzol $C_{12}H_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 130). Durch Eintragen der äther. Lösung von [4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 10) in die äther. Lösung von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid und Behandeln der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser und Salzsäure (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2102). Aus Natrium-[4-chlor-benzol-normaldiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) mit Wasserstoffsuperoxyd in kalter alkalischer Lösung, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **42**, 3578). Aus p-Chlor-nitrobenzol (Bd. V, S. 243) durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 150—200° im geschlossenen Rohr (WILLGERODT, *B.* **14**, 2636; **15**, 1004; vgl. HEUMANN, *B.* **5**, 914). Beim Eintragen von 4.4'-Dichlor-azoxybenzol (Syst. No. 2207) in rauchende Schwefelsäure (HEUMANN, *B.* **5**, 913). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 4.4'-Dichlor-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 426) an der Luft (A. W. HOFMANN, GEYGER, *B.* **5**, 918). Entsteht neben 4-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 611) beim Erhitzen von Azobenzol (S. 8) mit Acetylchlorid auf 160—170° im geschlossenen Rohr (BECKER, *B.* **20**, 2006). — Gelbe Nadeln. F: 187,5—188,5° (BAM., BAU.), 185° (WILL., *B.* **14**, 2637), 184° (A. W. HOF., G.; BUSCH, HOB.), 183—184° (V., M.), 183° (HEU.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (A. W. HOF., G.; BUSCH, HOB.), sehr leicht löslich in Benzol (BUSCH, HOB.).

[4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxim $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Beim Zufügen von Eisenchlorid zur verdünnten wäßrigen Lösung von salzsaurem β-[α-Oximino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazin $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (Bd. XV, S. 427) unter Kühlung (BAMBERGER, *B.* **35**, 59; B., GROB, *B.* **35**, 75; vgl. VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2487; **35**, 3271; B., *B.* **35**, 757). Beim Eintragen von α-[4-Chlor-benzolazo]-α-isonitro-äthan-methyläther (S. 37) in kochendes Wasser (B., G., *B.* **35**, 82). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 187—188° (B., G.), 189° (V.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin (B., G.). — Bei schwachem Erwärmen mit rauchender Salzsäure entsteht β-[α-Oximino-äthyl]-2.4-dichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 430) (B., *B.* **35**, 61; B., FREI, *B.* **35**, 82). Kochende verdünnte Schwefelsäure erzeugt 4-Chlor-1-azido-benzol (Bd. V, S. 277), 4-Chlor-phenol, 4-Chlor-anilin, Essigsäure, Hydroxylamin, Stickstoff und sehr wenig Ammoniak (B., G.).

O-Methyl-[4-chlor-benzolazo]-acetaldoxim, [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoximmethyläther $C_9H_{10}ON_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem O-Methyläther des β-[α-Oximino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazins $C_6H_4Cl\cdot NH\cdot NH\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH_3$ (Bd. XV, S. 428) durch Oxydation an der Luft (BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 754). — Gelbe Nadeln. F: 75,5—76°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, heißem Alkohol und heißem Ligroin.

O-Benzoyl-[4-chlor-benzolazo]-acetaldoxim, [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoximbenzoat $C_{15}H_{12}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxim mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BAMBERGER, GROB, *B.* **35**, 76). — Orangerote Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 167—167,5°. Leicht löslich in heißem Benzol und Ligroin, sehr leicht löslich in Chloroform.

Carbanilsäurederivat des [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxims $C_{15}H_{13}O_2N_4Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxim in absol. Äther und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (B., G., *B.* **35**, 76). — Orangerote Prismen.

Nach langsamer Krystallisation aus Ligroin schmilzt die Verbindung bei 129—130° (korr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Ligroin.

α-[4-Chlor-benzolazo]-α-isonitro-äthan-methyläther $C_9H_{10}O_2N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(CH_3):NO \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Nitro-äthyliden]-4-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 428) und Diazomethan (Syst. No. 3461) in äther. Lösung (BAMBERGER, *B.* **35**, 59; B., G., *B.* **35**, 81). — Orangerote Blätter (aus Petroläther). F: 112—112,5°; leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol (B., G.). — Beim Eintragen in kochendes Wasser entsteht [4-Chlor-benzolazo]-acetaldoxim (S. 36) (B., G.).

Benzoyl-[4-chlor-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[p-chlor-phenyl] $C_{13}H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus der aus 4-Chlor-benzol-diazoniumacetat-(1) und Phenyl-dinitromethankalium (Bd. V, S. 344) erhältlichen Verbindung $C_{13}H_9O_4N_4Cl$ (s. bei p-Chlor-diazobenzol, Syst. No. 2193) bei Einw. von feuchtem Äther oder Chloroform (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 632). Durch Oxydation von β-Benzoyl-4-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 428) durch nitrose Gase (aus arseniger Säure und Salpetersäure) in Äther (P., CH.). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 73°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln (P., CH.). — Liefert bei der Reduktion in Alkohol mit Zink und Essigsäure oder in Alkohol mit Phenylhydrazin β-Benzoyl-4-chlor-phenylhydrazin (P., CH.). Liefert auch schon beim Erhitzen mit absol. Alkohol β-Benzoyl-4-chlor-phenylhydrazin (P., *G.* **39** II, 323).

[4-Chlor-benzolazo]-iminoacetonitril, [4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1)]-hydrocyanid $C_8H_5N_4Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot CN$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2074. — *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) in überschüssige, gut gekühlte Kaliumcyanidlösung (H., SCHU., *B.* **28**, 671). — Hellbraune Nadeln (aus Ligroin). F: 103° (H., SCHU., *B.* **28**, 671). — Gibt beim Kochen mit Wasser [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-amid (s. u.) (H., SCHU., *B.* **28**, 2076).

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure-l-menthylester, N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-formazylameisensäure-l-menthylester $C_{25}H_{31}O_2N_4Cl = \begin{matrix} C_6H_4Cl \cdot N:N \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \end{matrix} \!\!>\! C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ s. S. 69.

N-[4-Chlor-phenyl]-diimid-N'-carbonsäure, [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure („p-Chlor-benzoldiazocarbonsäure") $C_7H_5O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-amid (s. u.), gelöst in wenig warmem Alkohol, mit konz. Kalilauge (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2076). — Gelber Niederschlag. Äußerst zersetzlich. — $KC_7H_4O_2N_2Cl$. Goldgelbe Blättchen. Verpufft beim Erhitzen.

Amid $C_7H_6ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man kocht 4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) (s. u.) am Rückflußkühler mit 75 Tln. Wasser, bis es sich löst (H., SCH., *B.* **28**, 2075). Entsteht ferner aus 4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) durch Lösen in konz. Schwefelsäure (H., SCH.). Aus [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-iminomethyläther (s. u.) beim Kochen mit Wasser (H., SCH.). Aus [4-Chlor-benzolazo]-iminoacetonitril (s. o.) beim Kochen mit Wasser (H., SCH.). — Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: 182°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Schwefelammonium versetzte alkoh. Lösung entsteht 1-[4-Chlor-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 429).

[4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-iminomethyläther, [4-Chlor-benzolazo]-formiminomethyläther $C_8H_8ON_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) (s. u.) und Methylalkohol auf Zusatz von etwas Natronlauge (H., SCH., *B.* **28**, 2078). — Gelbbraune Nadeln. F: 69°. — Gibt beim Kochen mit Wasser [4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-amid.

[4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Cl = \begin{matrix} C_6H_4Cl \cdot N \\ NC \cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 671). *B.* Man läßt die wäßr. Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid in die überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) im Kältegemisch von höchstens —5° vorsichtig einfließen (H., SCH., *B.* **28**, 671). Bei der Einw. von Blausäure auf das gelbe explosive Anhydrisierungsprodukt des 4-Chlor-benzol-normaldiazohydroxyds-(1) (Syst. No. 2193) (HANTZSCH, *B.* **31**, 637, 638; vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316). — Gelbe Nadeln. F: 29°; sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, kaum löslich in Wasser (H., SCH.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 276. Elektrische Leitfähigkeit: H., *B.* **33**, 2177. Explosiv (H., SCH.). — Geht beim Stehen und schon beim Lösen in Alkohol in die höherschmelzende Form über (H., SCH.). Zerfällt mit Kupferpulver in 4-Chlor-benzonitril

(Bd. IX, S. 341) und Stickstoff (H., SCH.). Liefert mit Brom in äther. Lösung unter Kühlung 4-Chlor-benzol-diazoniumperbromid-(1) $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot Br_3$ (Syst. No. 2193) (H., *B.* **28**, 2756). Mit Quecksilberchlorid in Gegenwart von Wasser entsteht das Doppelsalz von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Quecksilberchlorid $C_6H_4Cl \cdot N_2 \cdot Cl + HgCl_2 + 2H_2O$ (Syst. No. 2193) (H., *B.* **28**, 1746). Liefert beim Versetzen der kalten alkoholischen Lösung mit einer Lösung von β-Naphthol in Alkohol [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 163) (H., SCH.). Beim Eintragen der alkoh. Lösung in die alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) selbst unterhalb 0° entsteht α-Benzolsulfonyl-β-cyan-4-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 430) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2555; vgl. auch H., *B.* **31**, 639).

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 4-Chlor-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Cl = \begin{matrix} C_6H_4Cl \cdot N \\ N \cdot CN \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 672). *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form bei längerem Stehen oder beim Auflösen in Alkohol und Fällen durch Wasser (H., SCH.). Beim Behandeln von α-Benzolsulfonyl-β-cyan-4-chlor-phenylhydrazin mit verd. Alkali (H., GLOGAUER, *B.* **30**, 2556). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 105° bis 106° unter Zersetzung (H., SCH.; H., GL.). Kaum löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (H., SCH.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 276. Nicht explosiv (H., SCH.). Wird beim Kochen mit alkoholhaltigem Wasser und Kupferpulver nicht verändert (H., SCH.). Gibt mit Brom in äther. Lösung unter Kühlung 4-Chlor-benzol-diazoniumperbromid-(1) (H., *B.* **28**, 2756). Liefert beim Eintragen der alkoh. Lösung in die alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure α-Benzolsulfonyl-β-cyan-4-chlor-phenylhydrazin (H., GL.).

[4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{19}H_{15}N_4Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht N''-[4-Chlor-anilino]-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 429) in alkoh. Lösung mit Quecksilberoxyd (BUSCH, BRANDT, *B.* **39**, 1399). — Blutrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Äther, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig violettrot, später dunkelbraun. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure salzsaures N''-[2.4-Dichlor-anilino]-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 431).

[4-Chlor-benzolazo]-ameisensäure-p-tolylamidin $C_{14}H_{13}N_4Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) (S. 37) und p-Toluidin, gelöst in Alkohol, und wenig Natronlauge (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2080). — Rotbraune Krystalle (aus Methylalkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — $C_{14}H_{13}N_4Cl + HCl$.

[4-Chlor-benzolazo]-chloressigsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CHCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu [4-Chlor-phenylhydrazono]-chloressigsäure-äthylester $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CCl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 428.

[4-Chlor-benzolazo]-bromessigsäure-äthylester und -l-menthylester $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Vgl. hierzu [4-Chlor-phenylhydrazono]-bromessigsäure-äthylester bezw. -l-menthylester $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N:CBr \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Bd. XV, S. 428.

α-[4-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester und -l-menthylester $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_{10}H_{19}) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester bezw. -l-menthylester, Bd. XV, S. 430.

N'-Benzolsulfonyl-N-[4-chlor-phenyl]-diimid, 4-Chlor-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_2N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 314; vgl. auch H., *B.* **31**, 638). Bei der Einw. von Benzolsulfinsäure auf das gelbe explosive Anhydrisierungsprodukt von 4-Chlor-benzol-normaldiazohydroxyd-(1) (Syst. No. 2193) (H., *B.* **31**, 638; vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107° (H.).

N-[4-Chlor-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 4-Chlor-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 4-Chlor-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = \begin{matrix} C_6H_4Cl \cdot N \\ HO_3S \cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 3529). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen einer Lösung von 4-Chlor-benzol-diazoniumnitrat-(1) in eine eiskalte Lösung von Kaliumsulfit und überschüssigem Kaliumcarbonat (H., *B.* **27**, 3529; vgl. **27**, 1726). Das Kaliumsalz entsteht ferner beim Eintragen des gelben explosiven Anhydrisierungsproduktes von 4-Chlor-benzol-normaldiazohydroxyd-(1) (Syst. No. 2193) in eine konz. Lösung von Kaliumsulfit und etwas Kaliumcarbonat (H., *B.* **31**, 638; vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316). — $KC_6H_4O_3N_2ClS + H_2O$. Hellrote Krystallflitter (H., *B.* **27**, 3529). Ist beständiger als das labile benzoldiazosulfonsaure Kalium (H., *B.* **27**, 3529; H., SCHMIEDEL, *B.* **30**, 72), aber

weniger beständig als das labile 2-chlor-benzoldiazosulfonsaure Kalium (H., SCH., *B.* **30**, 72). Isomerisiert sich schneller zur stabilen Form als das 2-Chlor-derivat; bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd wird die Isomerisation verzögert (H., SCH., *B.* **30**, 74).

b) Stabile Form, 4-Chlor-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot N \\ N\cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 3530). *B.* [Das Kaliumsalz entsteht, wenn man das Kaliumsalz der labilen Form in der 30-fachen Menge Wasser suspendiert, ca. 1 Stde. stehen läßt und darauf bis zur vollständigen Lösung kocht (H., SCH., *B.* **30**, 75). — $KC_6H_4O_3N_2ClS$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

α-[2.4-Dichlor-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_8H_7O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [α-Nitro-äthyliden]-2.4-dichlor-phenylhydrazin, Bd. XV, S. 431.

2.4.2'.4'-Tetrachlor-azobenzol $C_{12}H_6N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2.2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 281) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (ZINCKE, *B.* **34**, 2855; ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 9, 53). — Hell fleischfarbige Nadeln. F: 161—162°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Wird beim Reiben stark elektrisch. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 621).

Cl Cl
Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·Cl

[2.4-Dichlor-benzolazo]-acetaldoxim $C_8H_7ON_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus β-[α-Oximino-äthyl]-2.4-dichlor-phenylhydrazin $C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (Bd. XV, S. 430) durch Oxydation, entweder durch Schütteln der Suspension in Natronlauge mit Luft oder besser durch Stehenlassen der salzsauren Lösung mit Eisenchlorid (BAMBERGER, *B.* **35**, 61; BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 83). Aus [α-Nitro-äthyliden]-2.4-dichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 431) mit alkoh. Schwefelammon (B., F., *B.* **35**, 1090). Beim Kochen von α-[2.4-Dichlor-benzolazo]-α-isonitro-äthan-methyläther (s. u.) mit konz. Chlorcalciumlösung (B., *B.* **35**, 58; B., F., *B.* **35**, 85). — Lachsfarbene Nadeln (aus Benzol). F: 207° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, Äther, siedendem Benzol und siedendem Eisessig (B., F., *B.* **35**, 85). — Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub und etwas wäßr. Salmiaklösung in Aceton β-[α-Oximino-äthyl]-2.4-dichlor-phenylhydrazin (B., F., *B.* **35**, 1090). Beim Stehen der mit Chlorwasserstoff gesättigten äther. Lösung bildet sich β-[α-Oximino-äthyl]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 432) (B., *B.* **35**, 61; B., F., *B.* **35**, 86).

α-[2.4-Dichlor-benzolazo]-α-isonitro-äthan-methyläther $C_9H_9O_2N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C(CH_3):NO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Nitro-äthyliden]-2.4-dichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 431) und äther. Diazomethanlösung (B., *B.* **35**, 58, 61; B., F., *B.* **35**, 84). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 110 111° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, siedendem Ligroin und siedendem Alkohol. — Beim Kochen mit konz. Chlorcalciumlösung entstehen [2.4-Dichlor-benzolazo]-acetaldoxim (s. o.) und Formaldehyd.

Benzoyl-[2.4-dichlor-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[o.p-dichlor-phenyl] $C_{13}H_8ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt das Reaktionsprodukt aus 2.4-Dichlor-benzol-diazoniumacetat-(1) und Phenyldinitromethankalium (Bd. V, S. 344) mit feuchtem Äther (PONZIO, *G.* **39** I, 664). — Braune Nadeln (aus Ligroin). F: 101°; löslich in kaltem Äther, Chloroform, Benzol, mäßig löslich in Wasser, schwer in kaltem Ligroin und Alkohol (P., *G.* **39** I, 664). — Wird in Äther durch Phenylhydrazin zu β-Benzoyl-2.4-dichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 431) reduziert (P., *G.* **39** I, 664). Liefert auch schon beim Erhitzen mit absol. Alkohol β-Benzoyl-2.4-dichlor-phenylhydrazin (P., *G.* **39** II, 324).

[2.4-Dichlor-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 2.4-Dichlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot CN$. Vgl. darüber HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2541.

[2.4-Dichlor-benzolazo]-ameisensäure-[N.N'-diphenyl-amidin] $C_{19}H_{14}N_4Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von N''-[2.4-Dichlor-anilino]-N.N'-diphenyl-guanidin (Bd. XV, S. 431) mit Quecksilberoxyd (BUSCH, BRANDT, *B.* **39**, 1400). — Aus Nädelchen bestehendes bronzeglänzendes braunbordeauxrotes Pulver. Schmilzt gegen 130°. — Wird von alkoh. Salzsäure unter Bildung von N''-[2.4-Dichlor-anilino]-N.N'-diphenyl-guanidin und Anilin zersetzt.

[2.4.5-Trichlor-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 2.4.5-Trichlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 2.4.5-Trichlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Cl_3 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_3\cdot N \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2530). *B.* Aus

2.4.5-Trichlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (H., D., *B.* **30**, 2544). — Gelb. F: 55°. Leicht isomerisierbar.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 2.4.5-Trichlor-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Cl_3 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_3\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2530). *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form durch Fällen der alkoh. Lösung mit Wasser (H., D., *B.* **30**, 2544). — Rote Nadeln. F: 100—101°.

a-**[2.4.6-Trichlor-benzolazo]**-*a*-nitro-äthan $C_8H_6O_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [*a*-Nitro-äthyliden]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin, Bd. XV, S. 432.

a a - **Bis - [2.4.6 - trichlor - benzolazo]** - *a* - nitro - äthan $C_{14}H_7O_2N_5Cl_6 = (C_6H_2Cl_3\cdot N:N)_2C(NO_2)\cdot CH_3$ s. u.

2.4.6.2'.4'.6' - Hexachlor - azobenzol $C_{12}H_4N_2Cl_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) durch Behandlung mit N-Brom-2.4-dichlor-acetanilid (Bd. XII, S. 624) in Chloroformlösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 467). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 188°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 2.4.6-Trichlor-anilin reduziert.

[2.4.6 - Trichlor - benzolazo] - acetaldoxim $C_8H_6ON_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus *β*-[*a*-Oximino-äthyl]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin $C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot NH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (Bd. XV, S. 432) in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid (BAMBERGER, *B.* **35**, 62; BAMBERGER, FREI, *B.* **35**, 90). Aus *a*-[2.4.6-Trichlor-benzolazo]-*a*-isonitro-äthan-methyläther (s. u.) beim Kochen mit konz. Chlorcalciumlösung (B., F., *B.* **35**, 88). — Orangerote Nadeln. F: 185—186° (Zers.); sehr leicht löslich in Äther, siedendem Benzol, siedendem Eisessig und siedendem Alkohol, sehr schwer in Ligroin (B., F.). — Bei der Einw. äther. Salzsäure entstehen *β*-[*a*-Oximino-äthyl]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin, 1.3.5-Trichlor-benzol (Bd. V, S. 204), Acethydroxamsäure (Bd. II, S. 187) und Stickstoff (B.; B., F.).

a - **[2.4.6 - Trichlor - benzolazo]** - *a* - **isonitro - äthan - methyläther** $C_9H_8O_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot N:N\cdot C(CH_3):NO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [*a*-Nitro-äthyliden]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 432) und äther. Diazomethanlösung (B., F., *B.* **35**, 88). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, siedendem Alkohol, leicht in siedendem Ligroin. Beim Kochen mit konz. Chlorcalciumlösung entstehen [2.4.6-Trichlor-benzolazo]-acetaldoxim (s. o.) und Formaldehyd.

a.a - **Bis - [2.4.6 - trichlor - benzolazo]** - *a* - **nitro - äthan** $C_{14}H_7O_2N_5Cl_6 = (C_6H_2Cl_3\cdot N:N)_2C(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen einer ätzalkalischen Lösung von Nitroäthan in eine Lösung von 2.4.6-Trichlor-benzol-diazoniumacetat-(1) neben [*a*-Nitro-äthyliden]-2.4.6-trichlor-phenylhydrazin; dieses wird durch Auslaugen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge entfernt (B., F., *B.* **35**, 87; **36**, 3834). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 97,5° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, heißem Äther, heißem Aceton, schwer in Alkohol (B., F., *B.* **36**, 3834).

[2.4.6 - Trichlor - benzolazo] - ameisensäure - nitril, 2.4.6-Trichlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot N:N\cdot CN$. Vgl. darüber HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2544.

2 - Brom - azobenzol $C_{12}H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben 3-Brom-, 4-Brom- und 2.2'-Dibrom-azobenzol bei 4-stdg. Erwärmen von 10 g Azobenzol in 50 ccm Eisessig mit 9 g Brom auf 50—60° (JANOVSKY, ERB, *B.* **19**, 2156; **20**, 357; J., *M.* **8**, 50). — F: 87° (J., E., *B.* **20**, 357).

2.2'-Dibrom-azobenzol $C_{12}H_8N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Goldglänzende Schuppen. F: 185° (J., E., *B.* **20**, 357). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Aceton (J., *M.* **8**, 55). — Die Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium liefert 2.2'-Dibrom-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 432) (J., E., *B.* **20**, 364). Mit Zinn und Salzsäure entsteht 2-Brom-anilin (J., *M.* **8**, 56).

2.2'-Dibrom-x.x.x-trinitro-azobenzol $C_{12}H_5O_6N_5Br_2 = C_{12}H_5N_2Br_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Nitrieren von 2.2'-Dibrom-azobenzol (JANOVSKY, *M.* **8**, 56). — Rote, schwer lösliche Nadeln. F: 135°.

[2-Brom-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 2-Brom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 2-Brom-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = \begin{matrix} C_6H_4Br \cdot N \\ NC \cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2539). *B.* Man gibt zu einer mit Alkohol versetzten, auf —10° abgekühlten Lösung von 2-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) unter Umrühren eine auf —10° abgekühlte Cyankaliumlösung, wobei die Diazoniumsalzlösung am Schluß der Reaktion noch schwach sauer reagieren muß (H., D., *B.* **30**, 2539). — Gelbe Nadeln. F: 51°.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 2-Brom-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = \begin{matrix} C_6H_4Br \cdot N \\ N \cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2539). *B.* In geringer Menge beim Fällen der alkoh. Lösung der niedrigerschmelzenden Form mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (H., D.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 107—108°.

α-[2-Brom-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-brom-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 433.

γ-[3-Brom-benzolazo]-γ-nitro-α-propylen $C_9H_8O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu [α-Nitro-allyliden]-3-brom-phenylhydrazin $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 433.

3-Brom-azobenzol $C_{12}H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und 3-Brom-anilin (BAMBERGER, *B.* **29**, 103). Eine weitere Bildungsweise s. im Artikel 2-Brom-azobenzol. — Gelbbraune Blätter (aus Petroläther). F: 69° (B.). Unzersetzt flüchtig; leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol (JANOVSKY, *M.* **8**, 54). — Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und 3-Brom-anilin zerlegt (JANOVSKY, ERB, *B.* **19**, 2157).

Br
·N:N·

3-Brom-x-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3Br = C_{12}H_8N_2Br \cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Brom-azobenzol in Eisessig oder in Salpetersäure (D: 1,4) durch Einw. von rauchender Salpetersäure (JANOVSKY, *M.* **8**, 54). — Orangerote Nadeln. F: 123°.

3.3′-Dibrom-azobenzol $C_{12}H_8N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.3′-Dibrom-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 433) mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* **9**, 1407). — Nadeln. F: 125,5°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

Br Br
·N:N·

[3-Brom-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 3-Brom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CN$. *B.* Beim Eintragen einer auf —10° abgekühlten Kaliumcyanidlösung in eine mit Alkohol versetzte und auf —10° abgekühlte Lösung von 3-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1), wobei die Diazoniumsalzlösung nach Schluß der Reaktion noch sauer reagieren muß (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2538, 2540). — Rotgelbe Nadeln. F: 25—26°. Geht bald von selbst in eine harzartige Masse über.

[3-Brom-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-brom-phenylhydrazon] $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 434.

N-[3-Brom-phenyl]-diimid-N′-sulfonsäure, 3-Brom-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 3-Brom-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS = \begin{matrix} C_6H_4Br \cdot N \\ HO_3S \cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 76). *B.* Aus m-Brom-benzoldiazoniumsalzlösung und überschüssiges Kaliumcarbonat enthaltender Kaliumsulfitlösung (H., SCH.). — Kaliumsalz. Dunkelorangerote Blätter. Unbeständig; isomerisiert sich sehr rasch zum stabilen Salz.

b) Stabile Form, 3-Brom-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS = \begin{matrix} C_6H_4Br \cdot N \\ N \cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. H., SCH., *B.* **30**, 76). — $KC_6H_4O_3N_2BrS$. Gelbe Nadeln (H., SCH.).

α-[4-Brom-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_8H_8O_2N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Vgl. hierzu [α-Nitro-äthyliden]-4-brom-phenylhydrazin $C_6H_4Br \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 443.

β-[4-Brom-benzolazo]-α-propylen $C_9H_9N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$. Die als solche von FREER, *Am.* **21**, 34; *B.* **30**, 737 beschriebene Verbindung ist nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3289 als das Peroxyd des Aceton-[4-brom-phenylhydrazons] $C_9H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \overset{}{\underset{O_2}{—}} C(CH_3)_2$ erkannt worden und dementsprechend Bd. XV, S. 435 behandelt.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Brom-azobenzol $C_{12}H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und 4-Brom-anilin (BAMBERGER, *B.* **29**, 103). Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und Kupferbromürlösung (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3254). Eine weitere Bildung s. in dem Artikel 2-Brom-azobenzol (S. 40). — Orangerote Tafeln. F: 88° (JACOBSON, GROSSE, *A.* **303**, 320), 89° (B.). Unzersetzt flüchtig (JANOVSKY, *M.* **8**, 51; JAN., ERB, *B.* **20**, 357). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, weniger in Benzin (JAN., E., *B.* **20**, 357). — Die Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium führt zu 4-Brom-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 435) (JAN., E., *B.* **20**, 358, 364). Beim Behandeln von 4-Brom-azobenzol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Alkohol entstehen 5-Brom-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 28), 5-Brom-2.4'-diamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 213), 4'-Brom-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 78), Benzidin (Bd. XIII, S. 214), sowie 4-Brom-anilin und Anilin (JAC., G.).

Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩

4-Brom-x-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3Br = C_{12}H_8N_2Br \cdot NO_2$. *B.* Neben 4-Brom-x.x-dinitro-azobenzol beim Behandeln von 4-Brom-azobenzol in Eisessig mit Salpetersäure (JANOVSKY, *M.* **8**, 52). — Gelbe Nadeln. F: 107—108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

4-Brom-x.x-dinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_4N_4Br = C_{12}H_7N_2Br(NO_2)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 190°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton (JANOVSKY, *M.* **8**, 52).

4.4'-Dibrom-azobenzol $C_{12}H_8N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von p-Brom-nitrobenzol mit alkoh. Kali (WERIGO, *A.* **165**, 199) oder besser mit Zinkstaub und Alkali in alkoh. Lösung (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 465). Als Nebenprodukt bei der Einw. von p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) auf p-Brom-nitrobenzol (BANDROWSKI, *C.* **1900 II**, 852). Beim Vermischen von Azobenzol mit Brom unter Kühlung (W., *A.* **135**, 178). Aus diazotiertem 4-Brom-anilin durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 130). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205° (W., *A.* **165**, 199). Destilliert unzersetzt; ziemlich schwer löslich in Alkohol (W., *A.* **135**, 179). — Bei der Reduktion mit Schwefelammonium entsteht 4.4'-Dibrom-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 435) (W., *A.* **165**, 192). Bei mehrtägigem Stehen mit Alkohol, Zinnchlorür und etwas Schwefelsäure werden 5.4'-Dibrom-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 28) und 4-Brom-anilin gebildet (G. SCH.).

Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·Br

4.4'-Dibrom-x.x.x-trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_5O_7N_5Br_2 = C_{12}H_5ON_2Br_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-azobenzol und rauchender Salpetersäure (WERIGO, *A.* **165**, 191). — Krystallinisch. F: 174°. In Alkohol sehr schwer löslich.

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formazan, N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formazylwasserstoff $C_{13}H_{10}N_4Br_2 = \begin{matrix} C_6H_4Br \cdot N:N \\ C_6H_4Br \cdot NH \cdot N \end{matrix} \!\!> CH$. *B.* Bei der Einw. von 4-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) auf Malonsäure (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 374). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig + Wasser). F: 114—115°.

[4-Brom-benzolazo]-acetaldoxim $C_8H_8ON_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus *β*-[*α*-Oximino-äthyl]-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 443) durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Kochen mit Wasser (VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2488; **35**, 3271; vgl. BAMBERGER, *B.* **35**, 757). — F: 195° (V.).

Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimid, Benzoyl-azo-[p-brom-phenyl] $C_{13}H_9ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von *β*-Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 444) in absol. Äther mit Quecksilberoxyd (FREER, *Am.* **21**, 39). Aus *β*-Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin in wasserfreiem Äther durch Oxydation mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 + HNO_3) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 600). Man löst die aus 4-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem Kaliumsalz des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 343) erhältliche Verbindung $C_{13}H_9O_4N_4Br$ (s. bei 4-Brom-diazobenzol, Syst. No. 2193) in kaltem Äther und fügt einige Tropfen Wasser hinzu (PONZIO, *G.* **39** I, 567). Aus *α*-Nitroso-*β*-nitro-*β*-benzoyl-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 450) durch feuchte organische Lösungsmittel (Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform) (PONZIO, *G.* **39** I, 564). — Amethystfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 69° (F.), 71° (P.); schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in anderen organischen Solvenzien (P.). — Wird beim Kochen mit absol. Alkohol (P., *G.* **39** II, 323), durch Behandeln in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (F.), mit Zink und Essigsäure (P., *G.* **39** I, 567) oder in äther. Lösung durch Phenylhydrazin (P., CH.) zu *β*-Benzoyl-4-brom-phenylhydrazin reduziert.

$C_{13}H_9ON_2Br + 4\,Br$. *B.* Beim allmählichen Versetzen der Lösung des Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimids in Eisessig mit Brom (F., *Am.* **21**, 40). Aus der Verbindung $C_{13}H_9ON_2Br + 5\,Br$ beim Stehen an der Luft oder beim Übergießen mit Alkohol (F.). Gelbe Nadeln. F: 106°. — $C_{13}H_9ON_2Br + 5\,Br$. *B.* Beim allmählichen Versetzen der Lösung des Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimids in Chloroform mit Brom, neben der Verbindung $C_{13}H_9ON_2Br + 4\,Br$ (F., *Am.* **21**, 40). Granatrote, bei 123° schmelzende Prismen. Unbeständig.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I. S. 10—11, § 12a.

[4-Brom-benzolazo]-phenyldinitromethan $C_{13}H_9O_4N_4Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{13}H_9O_4N_4Br$, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei 4-Brom-diazobenzol, Syst. No. 2193.

p-Toluyl-[4-brom-phenyl]-diimid, p-Toluyl-azo-[p-brom-phenyl] $C_{14}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus β-p-Toluyl-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 444) in Äther durch Oxydation mit nitrosen Gasen (aus $As_2O_3 + HNO_3$) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 602). — Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 98°; sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin, löslich in Äther und Chloroform (P., CH.). — Wird beim Kochen mit absol. Alkohol (P., *G.* **39** II, 323), durch Behandeln in äther. Lösung mit Phenylhydrazin oder in alkoh. Lösung mit Zink und Essigsäure (P., CH.) zu β-p-Toluyl-4-brom-phenylhydrazin reduziert.

[4 - Brom - benzolazo] - iminoacetonitril, [4 - Brom - benzol - diazocyanid - (1)]-hydrocyanid $C_8H_5N_4Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot CN$. *B.* Man trägt p-Brom-benzol-diazoniumsalzlösung in eine Lösung von überschüssigem Kaliumcyanid ein und läßt den ausfallenden Niederschlag noch 20—30 Minuten bei Zimmertemperatur mit der Flüssigkeit stehen (HANTZSCH, *B.* **31**, 637; vgl. GABRIEL, *B.* **12**, 1638). — Krystalle (aus Ligroin). F: 109° bis 110° (H.). — Liefert mit Benzolsulfinsäure in Alkohol eine in weißen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Zersetzungspunkt 118° (H., GLOGAUER, *B.* **30**, 2557).

N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formazan-C-carbonsäure-äthylester, N.N'-Bis-[4-brom-phenyl]-formazylameisensäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_2N_4Br_2 = \frac{C_6H_4Br\cdot N:N}{C_6H_4Br\cdot NH:N}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 4-Brom-benzol-diazonium-chlorid-(1) mit einer alkoh. Lösung von Oxalessigester und alsdann mit überschüssigem Ammoniak (PRAGER, *A.* **338**, 391). Aus [4-Brom-benzolazo]-oxalessigester (Bd. XV, S. 448) und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (PRAGER, *A.* **338**, 392). — Bordeauxrote Nadeln (aus Chloroform). F: 158—160°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Äther, Eisessig, ziemlich löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kornblumenblau.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure-l-menthylester, N-[4-Brom-phenyl]-N'-p-tolyl-formazylameisensäure-l-menthylester $C_{25}H_{31}O_2N_4Br = \frac{C_6H_4Br\cdot N:N}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}>C\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $\frac{C_6H_4Br\cdot NH\cdot N}{CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N}>C\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$ s. S. 69.

β-[N.N'-Bis-(4-brom-phenyl)-formazyl]-acrylsäure-äthylester $C_{18}H_{16}O_2N_4Br_2 = \frac{C_6H_4Br\cdot N:N}{C_6H_4Br\cdot NH\cdot N}>C\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen von 4-Brom-benzol-diazonium-chlorid-(1) in ammoniakalische Lösungen von γ-Oxal-crotonsäureester (Bd. III, S. 825) oder von γ-[4-Brom-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-monoäthylester (Bd. XV, S. 448) oder von γ-[4-Brom-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 448) (PRAGER, *A.* **338**, 379, 384). — Bordeauxrote Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich, außer in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefgrün.

[4-Brom-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_7H_6ON_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wäßrig-ätherische Lösung des höherschmelzenden 4-Brom-benzol-diazocyanids-(1) (S. 44) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2556). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die wäßrig-ätherische Lösung des α-Benzolsulfonyl-β-cyan-4-brom-phenylhydrazins (Bd. XV, S. 449) (H., G., *B.* **30**, 2556). Aus 1-[4-Brom-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 445) in Eisessig mit Kaliumpermanganat in Wasser (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 456). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 177°; sintert bei 160° (D.). — Liefert bei der Einw. von alkal. Natriumhypochloritlösung unter Umlagerung 4-Brom-1-azido-benzol (Bd. V, S. 277) und wenig 4.4'-Dibrom-azobenzol (D.). Gibt in alkoh. Lösung mit Benzolsulfinsäure 1-Benzolsulfonyl-1-[4-brom-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 449) (H., G., *B.* **30**, 2557).

[4 - Brom - benzolazo] - ameisensäure - nitril, 4 - Brom - benzol - diazocyanid - (1) $C_7H_4N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 4-Brom-benzol-syn-diazo-cyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = \begin{matrix} C_6H_4Br\cdot N \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2538). *B.* Durch Eingießen einer auf —10° abgekühlten Cyankaliumlösung in eine auf —10° abgekühlte und mit Alkohol versetzte, saure Lösung von 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1); die Lösung muß am Schluß noch schwach sauer reagieren (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2538). — Gelbe Nädelchen. F: 43° (H., *B.* **33**, 2176). Elektrische Leitfähigkeit: H., *B.* **33**, 2176. Bleibt bei 0° lange Zeit unverändert, geht jedoch bei längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Fällen aus der alkoh. Lösung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in die

höherschmelzende Form über (H., D., *B.* **30**, 2534, 2539). Wird aus Eisessiglösung durch Wasser unverändert gefällt (H., *B.* **30**, 342). Wird in Eisessiglösung bei 0° durch Zinkstaub momentan entfärbt (H., *B.* **30**, 342). Die alkoh. Lösung bleibt beim Kochen mit Kupferchlorür in Dimethylsulfidlösung unverändert, entwickelt aber mit Kupferpulver stürmisch Stickstoff unter Bildung von 4-Brom-benzonitril (H., BLAGDEN, *B.* **33**, 2550). Verbindet sich rasch mit freiem β-Naphthol zu [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (Syst. No. 2120) (H., D., *B.* **30**, 2539). Beim Eintragen der alkoh. Lösung des Cyanids in eine alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure entsteht α-Benzolsulfonyl-β-cyan-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 449) (H., GLOGAUER, *B.* **30**, 2556).

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 4-Brom-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br$ = $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot N\\ \qquad N\cdot CN\end{array}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2539). *B.* Man überläßt die niedrigerschmelzende Form einige Tage sich selbst oder fällt ihre alkoh. Lösung mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (H., D., *B.* **30**, 2539). Aus α-Benzolsulfonyl-β-cyan-4-brom-phenylhydrazin durch verd. Alkali (H., GLOGAUER, *B.* **30**, 2556). — Braune Nädelchen (aus Ligroin). F: 129—130°; indifferent gegen Kupferpulver und gegen β-Naphthol (H., D.). Wird in Eisessiglösung bei 0° durch Zinkstaub momentan entfärbt (H., *B.* **30**, 342). Leitet man in die wäßrig-ätherische Lösung Chlorwasserstoff, so erhält man [4-Brom-benzolazo]-ameisensäure-amid (S. 43) (H., G.). Beim Eintragen einer alkoh. Lösung des Cyanids in eine alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure entsteht α-Benzolsulfonyl-β-cyan-4-brom-phenylhydrazin (H., G.).

N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-formazan-C-sulfonsäure $C_{13}H_{11}O_3N_4BrS$ = $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{array}\!>C\cdot SO_3H$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_4Br\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N:N\end{array}\!>C\cdot SO_3H$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus dem Kaliumsalz der [(4-Brom-benzoldiazo)-phenylhydrazono]-methan-disulfonsäure $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N:C(SO_3K)_2$ (Syst. No. 2248) und alkoh. Salzsäure (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2167). — Violette Schuppen (aus Essigester). Sintert bei 196°.

[4-Methoxy-benzoyl]-[4-brom-phenyl]-diimid, Anisoyl-azo-[p-brom-phenyl] $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-Anisoyl-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 446) in absol. Äther durch Behandeln mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 und HNO_3) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 601). Man läßt 4-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) auf das Kaliumsalz des [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethans (Bd. VI, S. 415) in Wasser einwirken und behandelt das (nicht näher beschriebene) Reaktionsprodukt mit feuchtem Äther (P., *G.* **39** I, 666). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 72°; schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol und Ligroin, löslich in kaltem Äther und Chloroform, sehr wenig löslich in kaltem Petroläther (P., CH.). Wird beim Kochen mit absol. Alkohol (P., *G.* **39** II, 323), durch Behandeln in alkoh. Lösung mit Zink und Essigsäure oder in äther. Lösung mit Phenylhydrazin (P., CH.) zu β-Anisoyl-4-brom-phenylhydrazin reduziert.

[4-Brom-benzolazo]-malonsäure-diäthylester $C_{13}H_{15}O_4N_2Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-diäthylester-[4-brom-phenylhydrazon] $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, Bd. XV, S. 448.

[4-Brom-benzolazo]-cyanessigsäure-l-menthylester $C_{19}H_{24}O_2N_3Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-l-menthylester-nitril-[4-brom-phenylhydrazon] $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_{10}H_{19}$, Bd. XV, S. 448.

α-[4-Brom-benzolazo]-acetessigsäure-l-menthylester $C_{20}H_{27}O_3N_2Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-brom-phenylhydrazono]-buttersäure-l-menthylester $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_{10}H_{19})\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 447.

[4-Brom-benzolazo]-oxalessigsäure-diäthylester $C_{14}H_{15}O_5N_2Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Oxo-[4-brom-phenylhydrazono]-bernsteinsäure-diäthylester $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 448.

γ-[4-Brom-benzolazo]-δ-oxo-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-α-äthylester und -diäthylester, γ-[4-Brom-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-monoäthylester und -diäthylester $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu δ-Oxo-γ-[4-brom-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-α-äthylester bezw. -diäthylester $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CO_2H)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4Br\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 448.

α-[4-Brom-benzolazo]-δ-oxo-γ-[4-brom-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester (α.γ-Bis-[4-brom-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester) $C_{22}H_{20}O_5N_4Br_2$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine sodaalkalische

Lösung von γ-Oxal-crotonsäureester (Bd. III, S. 825) (PRAGER, A. **338**, 376). Aus γ-[4-Brom-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 448) und 4-Brom-benzol-diazonium-chlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (P., A. **338**, 385). — Orangefarbene Krystalle. F: 160° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich. Unlöslich in Alkalien. In konz. Schwefelsäure mit brandroter Farbe löslich.

α-[4-Brom-benzolazo]-δ-oxo-γ-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester (α-[4-Brom-benzolazo]-γ-[4-äthoxy-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester) $C_{24}H_{25}O_6N_4Br$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ-[4-Äthoxy-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 601) und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (PRAGER, A. **338**, 387). — Orangefarbene Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 160—161° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig, weniger leicht in Äther, sehr wenig in Petroläther. 1 Tl. löst sich in ca. 16 Tln. siedendem 96%igem Alkohol und in 19,4 Tln. Benzol von 20°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot.

Die stellungsisomere Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, s. S. 117.

N'-Brom-N-[4-brom-phenyl]-diimid, 4-Brom-benzol-diazobromid-(1) $C_6H_4N_2Br_2$ = $C_6H_4Br\cdot N:NBr$. — Verbindung mit Kupferbromür $C_6H_4N_2Br_2 + 2CuBr$ s. bei 4-Brom-1-diazo-benzol, Syst. No. 2193.

N'-Benzolsulfonyl-N-[4-brom-phenyl]-diimid, 4-Brom-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_2N_2BrS$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazonium-chlorid-(1) und Benzolsulfinsäure (HANTZSCH, SINGER, B. **30**, 314). — Gelbe Nadeln. F: 116°.

N-[4-Brom-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 4-Brom-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS$ = $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 4-Brom-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS$ = $\begin{matrix} C_6H_4Br\cdot N \\ \Vert \\ HO_3S\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, B. **27**, 3530). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eingießen einer Lösung von p-Brom-benzoldiazoniumsalz in eine eiskalte, viel Kaliumcarbonat enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfit (HANTZSCH, B. **27**, 3530). — $KC_6H_4O_3N_2BrS + H_2O$. Blättchen. Verwandelt sich in Lösung ziemlich rasch in das Salz der stabilen Form.

b) Stabile Form, 4-Brom-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS$ = $\begin{matrix} C_6H_4Br\cdot N \\ \Vert \\ N\cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. H., SCHMIEDEL, B. **30**, 76). *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man das aus 5 g 4-Brom-anilin dargestellte Kaliumsalz der labilen Form in 150 g heißem Wasser und etwas Kalilauge suspendiert, 1 Stde. unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt, mit 200 g Wasser versetzt und bis zur Lösung kocht (H., SCH., B. **30**, 76); man führt das beim Erkalten sich ausscheidende Kaliumsalz durch Silbernitrat in nicht zu verd. Lösung in das Silbersalz (s. u.) über; aus diesem erhält man bei der Zerlegung in wäßr. Suspension mit der berechneten Menge Salzsäure die freie Säure (H., SCH., B. **30**, 76, 86). — Rotgelbe Prismen. Zersetzlich; leicht löslich in Wasser (H., SCH., B. **30**, 75, 86). Reagiert weder mit freiem noch mit alkalischem β-Naphthol (H., SCH., B. **30**, 86). — $KC_6H_4O_3N_2BrS + H_2O$ (H., SCH., B. **30**, 76). — $AgC_6H_4O_3N_2BrS$. Rotgelbe Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 173° (H., SCH., B. **30**, 76).

2.4.2'.4'-Tetrabrom-azobenzol $C_{12}H_6N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 2.2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 281) mit 45%iger Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 160° (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. **330**, 54). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Eisessig und Aceton.

[Formel: Br·C₆H₃(Br)·N:N·C₆H₃(Br)·Br]

[2.4-Dibrom-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_7H_5ON_3Br_2$ = $C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gekühlte ätherische Lösung von 2.4-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) (HANTZSCH, DANZIGER, B. **30**, 2541). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 194°.

[2.4-Dibrom-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 2.4-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2$ = $C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 2.4-Dibrom-benzol-syn-diazo-cyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2$ = $\begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ \Vert \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, B. **30**, 2540). *B.* Man

trägt bei —10° eine wäßr. Lösung von Kaliumcyanid in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 2.4-Dibrom-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) in Gegenwart von Alkohol ein (H., D., *B.* **30**, 2538, 2540). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Eiswasser bei —10°). F: 70—71° (H., D.). Wenig löslich in Wasser (HANTZSCH, *B.* **33**, 2175). Isomerisiert sich beim Aufbewahren nur sehr allmählich zur stabilen Form (H., D.). Elektrische Leitfähigkeit: H., *B.* **33**, 2175.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 2.4-Dibrom-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2540). *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung des niedrigerschmelzenden 2.4-Dibrom-benzol-diazocyanids-(1) mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (H., D., *B.* 30, 2540). Rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 141°.

[2.4-Dibrom-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4-dibrom-phenylhydrazon] $C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 450.

N-[2.4-Dibrom-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 2.4-Dibrom-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3N_2Br_2S = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 2.4-Dibrom-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3N_2Br_2S = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ HO_3S\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 77). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen einer Lösung von 2.4-Dibrom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine wäßrige, mit viel Kaliumcarbonat versetzte Lösung von neutralem Kaliumsulfit (H., SCH., *B.* **30**, 77). — Kaliumsalz. Sehr unbeständig.

b) Stabile Form, 2.4-Dibrom-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3N_2Br_2S = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ N\cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. H., SCH., *B.* **30**, 86). *B.* Man läßt das Kaliumsalz der labilen 2.4-Dibrom-benzol-diazosulfonsäure-(1) längere Zeit mit Wasser stehen und erwärmt dann bis zur vollständigen Lösung; aus dem entstandenen Kaliumsalz erhält man die stabile 2.4-Dibrom-benzol-diazosulfonsäure-(1) in freiem Zustande, indem man es zunächst in wäßr. Lösung durch Silbernitrat in das Silbersalz überführt und dieses in wäßr. Suspension durch die berechnete Menge Salzsäure unter Kühlung zersetzt (H., SCH., *B.* **30**, 78, 86). — Zerfließliche gelbe Prismen. Wenig beständig. Leicht löslich in Wasser. — $KC_6H_3O_3N_2Br_2S$. Gelbe Nadeln (H., SCH.). — $AgC_6H_3O_3N_2Br_2S$. Rotgelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 165—166° (H., SCH.).

[2.5-Dibrom-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 2.5-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 2.5-Dibrom-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2542). *B.* Man trägt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung des (nicht näher beschriebenen) 2.5-Dibrom-benzol-diazoniumchlorids-(1) bei —10° in Gegenwart von Alkohol ein (H., D., *B.* **30**, 2542). — F: 42—43°. Wandelt sich in 2—3 Tagen vollständig in die höherschmelzende Form (s. u.) um.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 2.5-Dibrom-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2542). *B.* Bei 2—3-tägigem Stehenlassen des niedrigerschmelzenden 2.5-Dibrom-benzol-diazocyanids-(1) (H., D.). — Ziegelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123°.

[2.5-Dibrom-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_9O_2N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.5-dibrom-phenylhydrazon] $C_6H_3Br_2\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 450.

[2.6-Dibrom-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 2.6-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$. *B.* Man trägt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 2.6-Dibrom-benzol-diazoniumsulfat-(1) (Syst. No. 2193) bei —10° in Gegenwart von Alkohol ein (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2542). — Gelb. F: 44—45° (H., D.). Unbeständig (H., D.). — Liefert mit Benzolsulfinsäure in alkoh. Lösung eine farblose Verbindung vom Schmelzpunkt 168° (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2556).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3.4-Dibrom-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 3.4-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 3.4-Dibrom-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2541). *B.* Man trägt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung des (nicht näher beschriebenen) 3.4-Dibrom-benzol-diazoniumchlorids-(1) bei —10° in Gegenwart von Alkohol ein (H., D., *B.* **30**, 2541). — Gelbe Nadeln. F: 56—57°. Wird in alkoh. Lösung rasch, im festen Zustand nach einigen Tagen zur höherschmelzenden Form isomerisiert.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 3.4-Dibrom-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2541). *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden 3.4-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) durch spontane Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur; die Umlagerung erfolgt rascher in alkoh. Lösung (H., D.). — Braune Nadeln (aus Ligroin). F: 100—101°.

[3.5-Dibrom-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 3.5-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 3.5-Dibrom-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2542). *B.* Man trägt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 3.5-Dibrom-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) bei —10° in Gegenwart von Alkohol ein (H., D., *B.* **30**, 2542). — Gelbrote Nadeln. F: 60°. Zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich, wird also nicht glatt isomerisiert.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 3.5-Dibrom-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = \begin{matrix} C_6H_3Br_2\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2542). *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung des niedrigerschmelzenden 3.5-Dibrom-benzol-diazocyanids-(1) mit Wasser (H., D.). — F: 85°.

α-[2.4.6-Tribrom-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_8H_6O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [α-Nitro-äthyliden]-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin $C_6H_2Br_3\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 451.

α.α-Bis-[2.4.6-tribrom-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_{14}H_7O_2N_5Br_6 = (C_6H_2Br_3\cdot N:N)_2C(NO_2)\cdot CH_3$ s. u.

2.4.6.2′.4′.6′-Hexabrom-azobenzol $C_{12}H_4N_2Br_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von 1 Tl. 2.4.6.2′.4′.6′-Hexabrom-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 451) mit 1 bis 1,5 Tln. Kaliumdichromat und 9 Tln. Eisessig auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 564). Aus 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) und N-Brom-2.4-dichlor-acetanilid (Bd. XII, S. 624) in Chloroformlösung (CHATTAWAY, ORTON, *Soc.* **79**, 467). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 213°; schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (v. P., N.).

Br Br
Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·Br
Br Br

α.α-Bis-[2.4.6-tribrom-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_{14}H_7O_2N_5Br_6 = (C_6H_2Br_3\cdot N:N)_2C(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben [α-Nitro-äthyliden]-2.4.6-tribrom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 451) bei der Umsetzung von diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin mit Nitroäthan in essigsaurer Lösung; die sich ausscheidenden gelben Flocken werden mit $^n/_{10}$-Natronlauge erschöpfend ausgezogen; hierbei bleibt das α.α-Bis-[2.4.6-tribrom-benzolazo]-α-nitro-äthan ungelöst (BAMBERGER, FREI, *B.* **36**, 3834). — Ockergelbe Krystallkörner. F: 98° (Zers.). Löslich in heißem Aceton, Äther, schwer löslich in Alkohol.

N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-diimid-N′-carbonsäure, [2.4.6-Tribrom-benzolazo]-ameisensäure („2.4.6-Tribrom-phenylazocarbonsäure") $C_7H_3O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von [2.4.6-Tribrom-benzolazo]-ameisensäure-amid (S. 48) mit wenig überschüssiger 10%iger Kalilauge auf 60° (WIDMAN, *B.* **28**, 1930). Man erhält die freie [2.4.6-Tribrom-benzolazo]-ameisensäure durch Zerlegung des Kaliumsalzes in wäßr. Lösung mit verd. Schwefelsäure unter Kühlung als gelbweißen Niederschlag. Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht fast momentan unter Gasentwicklung in 1.3.5-Tribrom-benzol (Bd. V, S. 213) über. — $KC_7H_2O_2N_2Br_3$. Gelbe Nadeln. Sehr zersetzlich. Explodiert beim Erhitzen.

Äthylester $C_9H_7O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 1 g 2.4.6-Tribrom-phenylhydrazin-β-carbonsäure-äthylester (Bd. XV, S. 452), gelöst in Eisessig,

mit 0,19 g Kaliumpermanganat bei 0° (WIDMAN, *B.* **28**, 1929). — Goldglänzende blättrige Krystalle; Rhomboeder (aus Petroläther). F: 72—73°. Sehr leicht löslich in Benzol und Petroläther.

Amid $C_7H_4ON_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 0,815 g Kaliumpermanganat, gelöst in Wasser, in die Lösung von 5 g 1-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 452) in viel Eisessig (WIDMAN, *B.* **28**, 1929). — Rote Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 176° unter Gasentwicklung.

Nitril, 2.4.6 - Tribrom - benzol - diazocyanid - (1) $C_7H_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 2.4.6-Tribrom-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Br_3 = \begin{matrix} C_6H_2Br_3 \cdot N \\ NC \cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2543). *B.* Man trägt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumsulfat-(1) (Syst. No. 2193) bei —10° in Gegenwart von Alkohol ein (H., D., *B.* **30**, 2543; CIUSA, *R. A. L.* [5] **15 II**, 137; *G.* **37 I**, 202). — Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: 59—60° (H., D.), 59° (C.). Sehr wenig löslich in Wasser (H., *B.* **33**, 2176). — Wird aus seiner alkoh. Lösung durch Wasser selbst bei mittlerer Temperatur größtenteils unverändert gefällt; erst wenn man die alkoh. Lösung vorher zum Sieden erhitzt, erhält man eine Fällung, die neben viel 1.3.5-Tribrom-benzol auch das höherschmelzende Diazocyanid enthält (H., D.). Nach EULER (*C.* **1907 I**, 1572) lagert sich das niedrigerschmelzende Diazocyanid beim Verdunsten der alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur innerhalb 2 Stdn. in das höherschmelzende um. Bleibt im Dunkeln unverändert, geht aber, in wasserfreiem Benzol gelöst, bei mehrtägiger Belichtung in die höherschmelzende Form über (C.). Liefert mit Benzolsulfinsäure in alkoh. Lösung N-Benzolsulfonyl-N'-cyan-N-[2.4.6-tribrom-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 453) (H., GLOGAUER, *B.* **30**, 2556).

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 2.4.6-Tribrom-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Br_3 = \begin{matrix} C_6H_2Br_3 \cdot N \\ N \cdot CN \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2543). *B.* Durch Behandlung von N-Benzolsulfonyl-N'-cyan-N-[2.4.6-tribrom-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 453) mit verd. Alkali (H., GLOGAUER, *B.* **30**, 2557). Aus dem niedrigerschmelzenden 2.4.6-Tribrom-benzol-diazocyanid-(1) in alkoh. Lösung durch Erhitzen zum Sieden und Fällen mit Wasser, neben viel 1.3.5-Tribrom-benzol (H., D., *B.* **30**, 2543; vgl. EULER, *C.* **1907 I**, 1572) oder in wasserfreiem Benzol durch mehrtägige Belichtung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15 II**, 137; *G.* **37 I**, 202). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 149° (C.), 147° (H., D.). — Liefert mit Benzolsulfinsäure in alkoh. Lösung dasselbe N-Benzolsulfonyl-N'-cyan-N-[2.4.6-tribrom-phenyl]-hydrazin wie das niedrigerschmelzende 2.4.6-Tribrom-benzol-diazocyanid-(1) (H., GL., *B.* **30**, 2557).

[2.4.6 - Tribrom - benzolazo] - cyanessigsäure - äthylester $C_{11}H_8O_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazon] $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 452.

α-[2.4.6-Tribrom-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{11}O_3N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2.4.6-tribrom-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester $C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 452.

N'-Benzolsulfonyl - N - [2.4.6 - tribrom - phenyl] - diimid, 2.4.6 - Tribrom - benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_7O_2N_2Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumsulfat-(1), Benzolsulfinsäure und Natriumacetat (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 315). — Verpufft bei 122°. Schwer löslich in Alkohol.

N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 2.4.6-Tribrom-benzol-diazo-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus feuchtem 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumbromid-(1) oder 2.4.6-Tribrom-benzol-diazonium-sulfat-(1) und Kaliumsulfit (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 78). — $KC_6H_2O_3N_2Br_3S$. Gelbe Blätter. Im festen Zustand wenig beständig (H., SCH.).

N.N'-Bis - [2 - jod - phenyl] - formazan, N.N'-Bis-[2-jod-phenyl]-formazylwasserstoff $C_{13}H_{10}N_4I_2 = \begin{matrix} C_6H_4I \cdot N:N \\ C_6H_4I \cdot NH \cdot N \end{matrix} \!\!>\! CH$. *B.* Neben Glyoxylsäure-[2-jod-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 453) beim Eintragen von diazotiertem 2-Jod-anilin in eine wäßr. Lösung von Malonsäure (Bd. II, S. 566) bei Gegenwart von Natriumacetat (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 375). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 168—169° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Äther.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I. S. 10—11, § 12a.

3.3'-Dijod-azobenzol $C_{12}H_8N_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dijod-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 453) in Alkohol mit alkoh. Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* **9**, 1410). Aus 3.3'-Diamino-azobenzol durch Austausch der Aminogruppen gegen Jod (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 13). — Orangerote Nadeln. F: 150° (G.), 150—151° (M., A.). Schwer löslich in Alkohol (G.).

4-Jod-azobenzol $C_{12}H_9N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von diazotiertem 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) in eine warme Lösung von überschüssigem Jodkalium (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3255; vgl. JACOBSON, FERTSCH, HEUBACH, *A.* **303**, 330; WILLGERODT, SMITH, *B.* **37**, 1311). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (N., WE.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupfer auf ca. 250° 4.4'-Bis-benzolazo-diphenyl (S. 87) (ULLMANN, GILLI, *A.* **332**, 81). Gibt in alkoh. Lösung bei der Reduktion und Umlagerung mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 5-Jod-diphenylin (Bd. XIII, S. 213) und 5-Jod-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 29) neben Anilin, 4-Jod-anilin und wahrscheinlich auch Benzidin (J., F., H.).

4.4'-Dijod-azobenzol $C_{12}H_8N_2I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4.4'-Dijod-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 453) mit alkoh. Eisenchlorid (GABRIEL, *B.* **9**, 1409). Beim Lösen von 4.4'-Dijod-azoxybenzol (Syst. No. 2207) in warmer konzentrierter Schwefelsäure (G.). — Rötliche Schuppen. F: 237°.

4-Jodoso-azobenzol $C_{12}H_9ON_2I$ (s. nebenstehende Formel) und Salze vom Typus $Ac_2I\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine mit Eisessig versetzte Chloroformlösung von 4-Jod-azobenzol bildet sich das Chlorid $Cl_2I\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$; durch Behandeln desselben mit 30%iger Natronlauge erhält man 4-Jodoso-azobenzol (WILLGERODT, SMITH, *B.* **37**, 1311, 1312). — Gelblichrotes Pulver. Schmilzt bei 105° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Verpufft, über freier Flamme erhitzt. — Salzsaures Salz, 4-Benzolazo-phenyljodidchlorid $Cl_2I\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Rote Täfelchen. Schmilzt bei 100° unter langsamer Zersetzung. Ziemlich löslich in Chloroform, schwer in Äther und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin und Eisessig. — Acetat $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2I\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Rubinrote Säulen. Schmilzt bei 164° unter starkem Aufschäumen.

4-Jodo-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochloritlösung auf 4-Benzolazo-phenyljodidchlorid (s. o.) unter zeitweisem Zusatz von etwas Essigsäure (WILLGERODT, SMITH, *B.* **37**, 1313). — Rotes amorphes Pulver. Verpufft bei 189°. Schwer löslich in Eisessig, sonst fast unlöslich.

Phenyl-[4-benzolazo-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{18}H_{15}ON_2I = C_6H_5\cdot I(OH)\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Benzolazo-phenyljodidchlorid und Quecksilberdiphenyl in kaltem Benzol (WILLGERODT, SMITH, *B.* **37**, 1313). Man erhält eine Lösung der freien Base durch Überführung des Chlorids in das Jodid und Behandlung des letzteren mit feuchtem Silberoxyd in Gegenwart von Wasser (W., S., *B.* **37**, 1313). — Die freie Base ist nur in wäßr. Lösung erhalten worden; sie zersetzt sich beim Eindampfen der Lösung. Die wäßr. Lösung der Base reagiert stark alkalisch. — Salze. $C_{18}H_{14}N_2I\cdot Cl$. Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. — $C_{18}H_{14}N_2I\cdot Br$. Gelblichrote Krystalle. F: 164°. — $C_{18}H_{14}N_2I\cdot I$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. — $(C_{18}H_{14}N_2I)_2Cr_2O_7$. Orangefarbenes Pulver. — $C_{18}H_{14}N_2I\cdot Cl + HgCl_2$. Rote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 152° und 156°. — $2C_{18}H_{14}N_2I\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-formazylbenzol, IIIp bezw. IIp-Jod-formazylbenzol[1]) $C_{19}H_{15}N_4I$ = $\begin{matrix}C_6H_4I\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}C_6H_4I\cdot NH\cdot N\\C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Benzaldehyd-[4-jod-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 454) mit Diazobenzol (FICHTER, PHILIPP, *J. pr.* [2] **74**, 314). — Dunkelrote, grünlich schillernde Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 185—186°.

[4-Jod-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 4-Jod-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3I$ = $C_6H_4I\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 4-Jod-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3I = \begin{matrix}C_6H_4I\cdot N\\NC\cdot N\end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2539). *B.* Man trägt eine

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

wäßr. Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 4-Jod-benzol-diazoniumchlorid-(1) bei —10° in Gegenwart von Alkohol ein (H., D., *B.* **30**, 2539). — Gelbbraun. F: 48°.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 4-Jod-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3I = \begin{matrix} C_6H_4I\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2539). *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden 4-Jod-benzol-diazocyanid-(1) in alkoh. Lösung beim Versetzen mit Wasser (H., D.). — Rotbraune Nadeln (aus Ligroin). F: 152°.

N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-C-[3-sulfo-phenyl]-formazan, N-Phenyl-N'-[4-jod-phenyl]-formazylbenzol-sulfonsäure-(3), III p bezw. II p-Jod-formazylbenzol-Im-sulfonsäure[1]) $C_{19}H_{15}O_3N_4IS = \begin{matrix} C_6H_4I\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_4I\cdot NH\cdot N \\ C_6H_5\cdot N:N \end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Diazobenzol und dem (nicht näher beschriebenen) Benzaldehyd-sulfonsäure-(3)-[4-jod-phenylhydrazon] (FICHTER, PHILIPP, *J. pr.* [2] **74**, 314). — $NaC_{19}H_{14}O_3N_4IS$. Rotes Krystallpulver (aus Wasser).

N-Phenyl-N'-[2.4-dijod-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[2.4-dijod-phenyl]-formazylbenzol, III 2.4- bezw. II 2.4-Dijod-formazylbenzol[1]) $C_{19}H_{14}N_4I_2 = \begin{matrix} C_6H_3I_2\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_3I_2\cdot NH\cdot N \\ C_6H_5\cdot N:N \end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Benzaldehyd-[2.4-dijod-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 454) und Diazobenzol (FI., PH., *J. pr.* [2] **74**, 314). — Dunkelrote Nadeln (aus Petroläther oder Toluol). F: 186°.

[2.4-Dijod-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 2.4-Dijod-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3I_2 = C_6H_3I_2\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 2.4-Dijod-benzol-syn-diazo-cyanid-(1) $C_7H_3N_3I_2 = \begin{matrix} C_6H_3I_2\cdot N \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2541). *B.* Man trägt eine wäßr. Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von 2.4-Dijod-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) bei —10° in Gegenwart von Alkohol ein (H., D., *B.* **30**, 2541). F: 96°.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 2.4-Dijod-benzol-anti-diazo-cyanid-(1) $C_7H_3N_3I_2 = \begin{matrix} C_6H_3I_2\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2541). *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form durch Isomerisation (H., D., *B.* **30**, 2541). — F: 186°.

N-[2.4-Dijod-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 2.4-Dijod-benzol-diazosulfon-säure-(1) $C_6H_4O_3N_2I_2S = C_6H_3I_2\cdot N:N\cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 2.4-Dijod-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3N_2I_2S = \begin{matrix} C_6H_3I_2\cdot N \\ HO_3S\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 76). *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man 0,5 g 2.4-Dijod-anilin in 17 g Wasser und 1,4 g konz. Salzsäure suspendiert, unter Kühlung und Umschütteln mit 0,32 g Natriumnitrit versetzt und die von ungelöstem 2.4-Dijod-anilin abgegossene Lösung in Kaliumsulfitlösung einträgt (H., SCH., *B.* **30**, 76). — $KC_6H_3O_3N_2I_2S$. Hellorange. Läßt sich bei Lichtabschluß über Phosphorpentoxyd 1—2 Tage unzersetzt aufbewahren. Geschwindigkeit der Umwandlung in das stabile Salz in wäßr. Lösung: H., SCH., *B.* **30**, 84.

b) Stabile Form, 2.4-Dijod-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3N_2I_2S = \begin{matrix} C_6H_3I_2\cdot N \\ N\cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. H., SCH., *B.* **30**, 77). *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man das Kaliumsalz der labilen 2.4-Dijod-benzol-diazosulfonsäure-(1) (s. o.) mit Wasser, dem etwas Kalilauge zugesetzt ist, eine Stunde stehen läßt und dann bis zur Lösung erhitzt (H., SCH.). — $KC_6H_3O_3N_2I_2S$. Gelbe Blättchen.

2-Nitro-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 256) und Anilin in Eisessiglösung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3818). — Dunkelorangerote Prismen (aus Alkohol).

[Formel: NO_2 am ersten Benzolring; $C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

F: 70,5—71°; mit Dampf flüchtig; leicht löslich in Chloroform, Benzol, heißem Alkohol, heißem Ligroin, heißem Eisessig (B., H., *B.* **36**, 3818). — Liefert bei der Reduktion mit wäßr. Natriumsulfidlösung 2-Phenyl-benztriazol-N-oxyd $C_6H_4\langle{N \atop N(:O)}\rangle N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3803) (B., H., *B.* **36**, 3824); neben diesem entstehen bei der Reduktion mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Lösung 2-Phenyl-benztriazol, Anilin und o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 134).

4'-Chlor-2-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitroso-nitrobenzol und 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) in Eisessiglösung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3819). — Orangerote Blättchen mit goldgrünem Schimmer. F: 145—146° (korr.); leicht löslich in Äther, Aceton, heißem Benzol, ziemlich löslich in heißem Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol (B., H., *B.* **36**, 3819). Liefert bei der Reduktion mit wäßr. Natriumsulfidlösung 2-[4-Chlor-phenyl]-benztriazol-N-oxyd $C_6H_4\langle{N \atop N(:O)}\rangle N\cdot C_6H_4Cl$ (Syst. No. 3803) (B., H., *B.* **36**, 3826).

NO_2 · N:N · Cl

2.4-Dichlor-2'-nitro-azobenzol $C_{12}H_7O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitroso-nitrobenzol und 2.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 621) in Eisessig (B., H., *B.* **36**, 3820). — Dunkellachsfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 155,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heißem Ligroin, ziemlich in Äther, schwer in Alkohol.

NO_2 Cl · N:N · Cl

2.4.6-Trichlor-2'-nitro-azobenzol $C_{12}H_6O_2N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitroso-nitrobenzol mit 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) in Eisessig (B., H., *B.* **36**, 3820). — Rotstichig strohgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 143° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol, heißem Ligroin; in heißem Eisessig fast farblos löslich.

NO_2 Cl · N:N · Cl Cl

4'-Brom-2-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitroso-nitrobenzol und 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) in Eisessig (B., H., *B.* **36**, 3820). — Ziegelrote Blättchen mit goldgrünem Schimmer. F: 152,5° (korr.); leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Benzol, heißem Ligroin, schwer in Alkohol, Äther (B., H., *B.* **36**, 3821). — Liefert bei der Reduktion mit wäßr. Natriumsulfidlösung 2-[4-Brom-phenyl]-benztriazol-N-oxyd $C_6H_4\langle{N \atop N(:O)}\rangle N\cdot C_6H_4Br$ (Syst. No. 3803) (B., H., *B.* **36**, 3825).

NO_2 · N:N · Br

2.2'-Dinitro-azobenzol $C_{12}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687), gelöst in Benzol (MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2715). — Strohgelbe verfilzte Nädelchen. F: 194—195°.

NO_2 NO_2 · N:N ·

ms-[2-Nitro-benzolazo]-acetylaceton $C_{11}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu $\beta.\delta$-Dioxo-γ-[2-nitro-phenylhydrazono]-pentan $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 456.

N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-formazan, N.N'-Bis-[2-nitro-phenyl]-formazylwasserstoff $C_{13}H_{10}O_4N_6 = {O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N \atop O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}\!>\!CH$. *B.* Bei Einw. von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) auf Malonsäure (Bd. II, S. 566) in Gegenwart von Natriumacetat, neben Glyoxylsäure-[2-nitro-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 459) (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 370). — Dunkelrote Nädelchen (aus Benzol + Gasolin). F: 186—187°.

N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[2-nitro-phenyl]-formazylbenzol, IIIo bezw. IIo-Nitro-formazylbenzol[1]) $C_{19}H_{15}O_2N_5 = {O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N \atop C_6H_5\cdot NH\cdot N}\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. ${O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N \atop C_6H_5\cdot N:N}\!>\!C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) und 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkal. Lösung (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). — Rubinrote Nadeln (aus Aceton). F: 150° (W., ST.).

[2-Nitro-benzolazo]-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-[2-nitro-phenylhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 460.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[2-Nitro-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-nitro-phenylhydrazon] $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 460.

[2-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure $C_{10}H_9O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 459.

N-[2-Nitro-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 2-Nitro-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 2-Nitro-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \\ HO_3S \cdot N \end{matrix}$ (vgl. Hantzsch, Borghaus, *B.* **30**, 91). *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Kaliumsulfit in wäßr. Lösung (H., B.). — Kaliumsalz. Explodiert beim Trocknen.

b) Stabile Form, 2-Nitro-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \\ N \cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. Hantzsch, Borghaus, *B.* **30**, 91). *B.* Das Kaliumsalz bildet sich aus dem labilen Kaliumsalz beim Stehenlassen mit Kaliumcarbonat in wäßr. Suspension (H., B.). — Kaliumsalz. Krystallisiert bei langsamer Abscheidung in dunkelroten Prismen, bei raschem Abkühlen der wäßr. Lösung in gelben Blättchen.

α-[3-Nitro-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_8H_8O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Vgl. hierzu [$\alpha$-Nitro-äthyliden]-3-nitro-phenylhydrazin $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 465.

3-Nitro-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 257) und Anilin in heißem Eisessig (Alway, *B.* **36**, 2531; Bamberger, Hübner, *B.* **36**, 3812). Aus 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) und Nitrosobenzol in Eisessiglösung (B., Hü., *B.* **36**, 3811). Durch Kochen von 3'-Nitro-4-amino-azobenzol (Syst. No. 2172) in alkoh. Lösung mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure und der berechneten Menge Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser (Meldola, Hanes, *Chem. N.* **69**, 309). — Orangerote Nadeln. Beginnt bei 94° zu sintern und schmilzt bei 95,5—96°; leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Alkohol, heißem Ligroin (B., Hü.).

O_2N; $\cdot N:N \cdot$

4'-Jod-3-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 3'-Nitro-4-amino-azobenzol (Syst. No. 2172) in mäßig verdünnter Schwefelsäure und Mischen der Diazoniumsulfatlösung mit Kaliumjodidlösung (Meldola, Hanes, *Chem. N.* **69**, 309). — Ockerfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124°.

O_2N; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot I$

3.3'-Dinitro-azobenzol $C_{12}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) durch Kochen mit alkoh. Schwefelammonium und Oxydieren des Reaktionsproduktes in alkoh. Lösung mit Quecksilberoxyd (Werner, Stiasny, *B.* **32**, 3274). Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf in Benzol gelöstes 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) (Meigen, Normann, *B.* **33**, 2715). — Orangefarbene Nädelchen. F: 153° (W., St.), 150—151° (M., N.). 100 Tle. Alkohol lösen bei 15° 0,1 Tl., beim Siedepunkt 2,2 Tle., 100 Tle. Äther bei 15° 0,5 Tle., beim Siedepunkt 0,8 Tle., 100 Tle. Benzol bei 15° 3,8 Tle., beim Siedepunkt 36,4 Tle. Substanz (M., N.). Wird von Zinn und Salzsäure zu m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) reduziert (M., N.).

O_2N; NO_2; $\cdot N:N \cdot$

ms-[3-Nitro-benzolazo]-acetylaceton $C_{11}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu $\beta.\delta$-Dioxo-γ-[3-nitro-phenylhydrazono]-pentan $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 463.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazan, N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazylwasserstoff $C_{13}H_{10}O_4N_6 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \\ O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \end{matrix} > CH$. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Malonsäure in essigsaurer Lösung (v. Pechmann, Wedekind, *B.* **28**, 1695). — Braunrote Nadeln.

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-guanyl-C-methyl-formazan, N-[3-Nitro-phenyl]-N'-guanyl-formazylmethan, m-Nitro-guanazylmethan $C_9H_{11}O_2N_7 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \\ H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N \end{matrix} > C \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Brenztraubensäure-guanylhydrazon (Bd. III, S. 616), gelöst in Wasser, und einer mit Soda neutralisierten Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in der Kälte (Wedekind, Bronstein, *A.* **307**, 301). — Hellrote Nadeln oder dunkelrote Prismen (aus heißem absol. Alkohol).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

F: 222°. Beim Erwärmen in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich gefärbt. Gasförmige salpetrige Säure wirkt in Chloroformlösung nicht ein, konz. Salpetersäure liefert ein braunes amorphes, bei 180° schmelzendes Oxydationsprodukt. m-Nitro-guanazylmethan wird durch Zinnchlorür und Salzsäure zu (nicht näher beschriebenem) N-[3-Amino-phenyl]-N'-guanyl-formazylmethan reduziert.

N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-formazylbenzol, IIIm bezw. IIm-Nitro-formazylbenzol[1]) $C_{19}H_{15}O_2N_5$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine alkal. Lösung von Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). — Nädelchen. F: 180° (W., St.).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-guanyl-C-phenyl-formazan, N-[3-Nitro-phenyl]-N'-guanyl-formazylbenzol, IIm-Nitro-guanazylbenzol[2]) $C_{14}H_{13}O_2N_7$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ H_2N\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzalaminoguanidin (Bd. VII, S. 229), gelöst in verd. Alkohol, mit einer wäßr. Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) bei Eiskälte (WEDEKIND, *B.* **30**, 447). — Orangerote Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 206°. — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure die entsprechende Aminoverbindung (Syst. No. 2172).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol $C_{20}H_{15}O_4N_5$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ s. S. 232.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazan-C-carbonsäure-äthylester, N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazylameisensäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_6N_6$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Acetessigsäureäthylester und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkal. Lösung (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1695) neben β-Oxo-α-[3-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([3-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester) (Bd. XV, S. 466) (WEDEKIND, *B.* **32**, 1920). — Rote Nädelchen (aus Eisessig-Alkohol). F: 217° (v. P., W.).

[3-Nitro-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_7H_6O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Oxydation von 1-[3-Nitro-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 465) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 372). — Rote Krystalle (aus Wasser). F: 168—169°. Mäßig löslich in heißem Wasser und Benzol, leicht in kochendem Alkohol und Äther.

[3-Nitro-benzolazo]-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-[3-nitro-phenylhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 466.

[3-Nitro-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{10}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-nitro-phenylhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 466.

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-C-benzoyl-formazan, N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-formazylphenylketon $C_{20}H_{14}O_5N_6$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumacetat-(1) und dem Kaliumsalz der Benzoylessigsäure (Bd. X, S. 672), neben Phenacal-3-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 462) (BAMBERGER, O. SCHMIDT, *B.* **34**, 2015). — Dunkelrote Krystalle (aus Xylol). F: 210° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

α-[3-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[3-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 466.

N-[3-Nitro-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 3-Nitro-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 3-Nitro-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N\\ HO_3S\cdot N\end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 91). *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.
[2]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.

3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Kaliumsulfit in wäßr. Lösung (H., B.). — Kaliumsalz. Orangefarben. Äußerst zersetzlich.

b) Stabile Form, 3-Nitro-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N \atop N\cdot SO_3H$ (vgl. H., B., *B.* **30**, 91). *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Stehen des labilen Kaliumsalzes mit Kaliumcarbonatlösung bei 0° (H., B.). — Kaliumsalz. Gelbe Nadeln.

4-Nitro-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 257) und Anilin in Eisessig (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3811). Ein nicht völlig reines 4-Nitro-azobenzol entsteht aus p-Chinon-oxim-benzoylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 252) bei kurzem Kochen mit Salpetersäure (D: 1,395) und Eisessig (BORSCHE, *A.* **343**, 201). Ein mit 4.4'-Dinitro-azobenzol und mit 4-Nitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) verunreinigtes 4-Nitro-azobenzol wurde beim Nitrieren von Azobenzol mit Salpetersäure (D: 1,51) erhalten (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3257, 3268; vgl. LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 73; JANOVSKY, *M.* **6**, 158; **7**, 129). — Orangerote Blättchen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 134—135° (korr.) (BA., H.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, heißem Alkohol, heißem Eisessig, heißem Ligroin, sehr wenig in kaltem Ligroin (BA., H.). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung 4.4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol (Syst. No. 2217) (Bo.).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$

4-Chlor-4'-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4 g 4-Chlor-azobenzol (S. 36) in 60 g kalte, rauchende Salpetersäure (MENTHA, HEUMANN, *B.* **19**, 2971). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 132,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, leicht in Eisessig und heißem Alkohol. — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn, Zinnchlorür und Salzsäure in 4-Chlor-anilin und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Cl$

2.4'-Dinitro-azobenzol $C_{12}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 1 g p-Chinon-oxim-[2-nitro-phenylhydrazon] (2'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol, Syst. No. 2188) in ein Gemisch aus 20 ccm Eisessig und 5 ccm Salpetersäure (D: 1,4) ein und erhitzt zum Sieden (BORSCHE, *A.* **357**, 185). Bei der Oxydation von p-Chinon-oxim-[2-nitro-phenylhydrazon] mit Wasserstoffsuperoxyd in 2%iger Natronlauge bei Zimmertemperatur (B.). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 131—132°.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4(NO_2)$

4.4'-Dinitro-azobenzol $C_{12}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge, neben wenig 4.4'-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und viel 4-Nitro-phenol, beim Kochen von p-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 261) mit 10%iger Natronlauge (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 122; **20**, 120 Anm. 2). Beim Kochen von p-Dinitro-benzol mit Natriumsulfid in alkoh. Lösung (L. DE BR., BLANKSMA, *R.* **20**, 119) oder mit Natriumdisulfid in alkoh. Lösung (BL., *R.* **20**, 142). Aus p-Dinitro-benzol durch Erhitzen mit Cyankalium in methylalkoholischer oder äthylalkoholischer Lösung, neben 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) bezw. 4-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 231) (L. DE BR., VAN GEUNS, *R.* **23**, 36). Durch Einw. von Hypochloriten auf 4-Nitroanilin (Bd. XII, S. 711) (BAYER & Co., D. R. P. 83525; *Frdl.* **4**, 1017; MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2716), wobei als Zwischenprodukt das nicht näher beschriebene N-Chlor-4-nitro-anilin auftritt (RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2069). Durch Zersetzung eines aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Chlorkalk entstehenden Produktes (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, **11**, 28). In geringer Menge bei der Nitrierung von N.N'-Diacetyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 246) neben 4.4'-Dinitro-N.N'-diacetyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 478) (FREUNDLER, BÉRANGER, *C. r.* **134**, 1219). Beim Behandeln von Azobenzol (S. 8) mit rauchender Salpetersäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 74; vgl. JANOVSKY, *M.* **6**, 158; WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3258, 3272). — Orangerote Nadeln (aus Aceton). F: 216° (ZI., KU.), 220° (BL., *R.* **20**, 120; M., N.), 221—222° (W., ST.). Fast unlöslich in Äther, Petroläther und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Aceton, leicht in heißem Eisessig (J.). 100 Tle. Benzol lösen bei 15° 1,8 Tle., beim Siedepunkt der gesättigten Lösung 5,2 Tle. (M., N.). — Durch Eintragen von 4.4'-Dinitro-azobenzol in Salpetersäure (D: 1,3) und Zufügen von Salpetersäure (D: 1,51) bis zur Lösung der Substanz erhält man 4.4'-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (W., ST.). Beim Erhitzen von 4.4'-Dinitro-azobenzol mit rauchender Salpetersäure (D: 1,51) erhält man 2.4.4'-Trinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 336). 4.4'-Dinitro-azobenzol geht bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium zunächst in 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 468) (LERMONTOW, *B.* **5**, 234; vgl. W., ST.), dann in 4.4'-Diamino-hydrazobenzol(?) (Bd. XV, S. 653) (LER.; vgl. FRANZEN, v. FÜRST, *A.* **412** [1917], 37) über. Beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 100° entsteht p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (LER.), desgleichen bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure (M., N.).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

α-[4-Nitro-benzolazo]-α-nitro-α-phenyl-äthan $C_{14}H_{12}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(NO_2)(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintropfenlassen einer schwach alkalischen Lösung von α-Nitro-α-phenyl-äthan (Bd. V, S. 358) in eine eiskalte, mit Kaliumacetat und Eisessig versetzte Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz (BAMBERGER, SELIGMAN, *B.* **36**, 708). — Orangegelbe Rosetten (aus Chloroform + Petroläther). F: 118,5—119° (abhängig von der Art des Erhitzens). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin.

ms-[4-Nitro-benzolazo]-acetylaceton $C_{11}H_{11}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu β.δ-Dioxo-γ-[4-nitro-phenylhydrazono]-pentan $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 474.

[4-Nitro-benzolazo]-formaldoxim $C_7H_6O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des Glyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazons] (Bd. XV, S. 480), gelöst in wäßr. Alkohol, mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Essigsäure (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 140). — Rote Nadeln (aus Äther-Gasolin). F: 118° (Zers.).

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-formazan, N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-formazylwasserstoff $C_{13}H_{10}O_4N_6 = \begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Bei der Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat-(1) auf Malonsäure in wäßr. Lösung (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1695; BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 373). — Braunrote Nadeln (v. P., WE.), braunes Pulver (aus Benzol) (B., WO.).

[4-Nitro-benzolazo]-benzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Umlagerung von α-Nitroso-β-benzal-4-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 487) mittels Pyridins (BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 357; vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317). — Rote Nadeln (aus Benzol) mit $^1/_3$ Mol. Benzol, das bei 100° entweicht (BA., P.). F: 142,5° (korr.) (Zers.); leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (BA., P.).

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-formazylbenzol, IIIp bezw. IIp-Nitro-formazylbenzol[1]) $C_{19}H_{15}O_2N_5 = \begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Zusatz einer Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) zu einer alkal. Lösung von Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). — Krystalle (aus Methylalkohol und Wasser bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure). F: 165—170° (W., ST.).

N-Methyl-N-phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Methyl-N-phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-formazylbenzol $C_{20}H_{17}O_2N_5 = \begin{matrix}O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\\C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. Die unter dieser Formel von BAMBERGER, *B.* **29**, 1387 beschriebene Verbindung ist nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BUSCH, SCHMIDT, *B.* **63**, 1950; *J. pr.* [2] **131**, 192 als 4'-Nitro-4-[α-methyl-β-benzal-hydrazino]-azobenzol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ erkannt worden und wird dementsprechend unter Syst. No. 2188 behandelt.

[4-Nitro-benzolazo]-iminoacetonitril, [4-Nitro-benzol-diazocyanid-(1)]-hydrocyanid $C_8H_5O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2074. — *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in überschüssige, gut gekühlte Kaliumcyanidlösung (H., SCH., *B.* **28**, 671). — Orangefarbene Nadeln. F: 126° (H., SCH., *B.* **28**, 671).

α.β-Bis-[4-nitro-benzolazo]-α.β-diimino-äthan (?) $C_{14}H_{10}O_4N_8 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:NH)—]_2$ (?). *B.* Entsteht neben einer Verbindung $C_{10}H_7O_2N$ (S. 56) bei mehrstündigem Stehen äquimolekularer Mengen des höherschmelzenden 4-Nitro-benzol-diazocyanids-(1) (S. 56) und β-Naphthols in alkoh. Lösung; man behandelt das Produkt mit siedendem Alkohol, in welchem nur α.β-Bis-[4-nitro-benzolazo]-α.β-diimino-äthan (?) leicht löslich ist (H., SCH., *B.* **28**, 2079). — Gelbbraune Nadeln. Bräunt sich gegen 180° und schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Verpufft bei raschem Erhitzen.

N-[4-Nitro-phenyl]-diimid-N'-carbonsäure, [4-Nitro-benzolazo]-ameisensäure $C_7H_5O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO_2H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Verseifen des entsprechenden Amids (s. u.) mit alkoh. Kalilauge in der Kälte (H., SCH., *B.* **28**, 2077). — Sehr zersetzlich. — $KC_7H_4O_4N_3$. Braune Nadeln.

Amid $C_7H_6O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus beiden Formen des 4-Nitro-benzol-diazocyanids-(1) beim Kochen mit Wasser, wie auch beim Auflösen in konz. Schwefelsäure (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2075). Durch Oxydation von 1-[4-Nitro-phenyl]-semi-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

carbazid (Bd. XV, S. 480) in Eisessig mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung bei 0° (Darapsky, *J. pr.* [2] **76**, 458). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (Zers.) (H., Sch.; D.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, sehr wenig in kaltem Wasser (H., Sch.). — Liefert bei der Einw. von alkal. Natriumhypochloritlösung 4-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) und etwas 4.4'-Dinitro-azobenzol (D.).

[4-Nitro-benzolazo]-ameisensäure-iminomethyläther, [4-Nitro-benzolazo]-formiminomethyläther $C_8H_8O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus beiden Formen des 4-Nitro-benzol-diazocyanids-(1), gelöst in Methylalkohol, und etwas verd. Natronlauge (Hantzsch, Schultze, *B.* **28**, 2078). — Orangefarbene Nadeln. F: 128—129°.

[4-Nitro-benzolazo]-ameisensäure-iminoäthyläther, [4-Nitro-benzolazo]-formiminoäthyläther $C_9H_{10}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus beiden Formen des 4-Nitro-benzol-diazocyanids-(1), gelöst in Alkohol, und etwas verd. Natronlauge (H., Sch., *B.* **28**, 2078). — Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: 73°.

[4-Nitro-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 4-Nitro-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 4-Nitro-benzol-syn-diazocyanid-(1) $C_7H_4O_2N_4 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot N \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. Hantzsch, Schultze, *B.* **28**, 674). *B.* Bei allmählichem Eintragen von auf —10° abgekühlter Cyankaliumlösung in eine ebenso stark abgekühlte Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (H., Sch.). Zum Mechanismus der Bildung vgl. H., Danziger, *B.* **30**, 2533. — Gelbbraune Krystalle. F: 28—29° (H., Sch.). Kaum löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (H., Sch.). Explosiv (H., Sch.). — Geht beim Stehen und durch Auflösen in Alkohol in die höherschmelzende Form über (H., Sch.; vgl. H., D.). Mit Kupferpulver und alkoholhaltigem Wasser entsteht 4-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 397) (H., Sch.). Liefert beim Versetzen der kalten alkoholischen Lösung mit einer Lösung von β-Naphthol in Alkohol [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) (H., Sch.).

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 4-Nitro-benzol-anti-diazocyanid-(1) $C_7H_4O_2N_4 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot N \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. Hantzsch, Schultze, *B.* **28**, 674). *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Auflösen in Alkohol, wie auch schon bei mehrtägigem Stehen (H., Sch., *B.* **28**, 674). — Intensiv feuerrote Nadeln (aus Ligroin). F: 86° (H., Sch., *B.* **28**, 674). Kaum löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (H., Sch., *B.* **28**, 668). Nicht explosiv (H., Sch., *B.* **28**, 670). — Wird beim Kochen mit Kupferpulver und alkoholhaltigem Wasser nicht verändert (H., Sch., *B.* **28**, 675). Gibt mit β-Naphthol in alkoh. Lösung $\alpha.\beta$-Bis-[4-nitro-benzolazo]-$\alpha.\beta$-diimino-äthan(?) (S. 55) und eine Verbindung $C_{10}H_7O_2N$ (s. u.) (H., Sch., *B.* **28**, 2079).

Verbindung $C_{10}H_7O_2N$. Entsteht neben $\alpha.\beta$-Bis-[4-nitro-benzolazo]-$\alpha.\beta$-diimino-äthan(?) (S. 55) bei mehrstündigem Stehen des bei 86° schmelzenden 4-Nitro-benzol-diazocyanids-(1) (s. o.) mit β-Naphthol in alkoh. Lösung (Hantzsch, Schultze, *B.* **28**, 2079). — Bronzeartig grünschillernde Nadeln (aus Chloroform). F: 180° (Zers.). Kaum löslich in siedendem Alkohol.

[4-Nitro-benzolazo]-malonsäure-dimethylester $C_{11}H_{11}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-[4-nitro-phenylhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 483.

N-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-C-acetyl-formazan, N'-Phenyl-N'-[4-nitro-phenyl]-formazylmethylketon $C_{15}H_{13}O_3N_5 = \begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N \\ C_6H_5\cdot N:N \end{matrix}\!\!>C\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. v. Pechmann, *B.* **28**, 876; Lapworth, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Einw. von 4-Nitro-diazobenzol auf Acetonylidenphenylhydrazin (Bd. XV, S. 155) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Soda (Bamberger, Lorenzen, *B.* **25**, 3546; B., de Gruyter, *J. pr.* [2] **64**, 244). — Dunkelrubinrote Nadeln mit stahlblauem Reflex. F: 180° (B., L.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in Äther, leicht in Chloroform und in siedendem Toluol (B., L.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (B., L.).

α-[4-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure $C_{10}H_9O_5N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 482.

[4-Nitro-benzolazo]-mesityloxydoxalsäure-äthylester $C_{16}H_{17}O_6N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$. Vgl. hierzu $\alpha.\gamma$-Dioxo-β-[4-nitro-phenylhydrazono]-ε-methyl-δ-hexylen-α-carbonsäure-äthylester $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)_2$, Bd. XV, S. 484.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Nitro-benzolazo]-acetondicarbonsäure-diäthylester $C_{15}H_{17}O_7N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-propan-$\alpha.\gamma$-dicarbonsäure-diäthylester $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N: C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 484.

[4-Nitro-benzolazo]-diacetbernsteinsäure-diäthylester $C_{18}H_{21}O_8N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) und der Enolform des Diacetbernsteinsäure-diäthylesters (Bd. III, S. 841) (Dimroth, *B.* **40**, 2410). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153°.

N'-Benzolsulfonyl-N-[4-nitro-phenyl]-diimid, 4-Nitro-benzol-diazophenyl-sulfon-(1) $C_{12}H_9O_4N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) und 4-Nitro-diazobenzol in saurer oder sodaalkalischer Lösung (v. Pechmann, *B.* **28**, 862). Aus 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) und Benzolsulfinsäure (Hantzsch, Singer, *B.* **30**, 315). — Granatrote Prismen (aus Chloroform). Schmilzt bei 136°, in der Regel dabei verpuffend (v. P.). Schwer löslich in organischen Solvenzien (v. P.). — Mit überschüssigem Brom entsteht 4-Nitro-benzol-diazoniumperbromid-(1) (Syst. No. 2193) (v. P.).

N'-[4-Nitro-benzolsulfonyl]-N-[4-nitro-phenyl]-diimid, 4-Nitro-benzol-[diazo-(4-nitro-phenyl)-sulfon]-(1) $C_{12}H_8O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine —5° bis 0° kalte, absolut-alkoholische Lösung von 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) (Syst. No. 2193) (Ekbom, *B.* **35**, 656). Durch Reduzieren von 4-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 72) mit Natriumsulfit und Kuppeln des Reduktionsproduktes mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Ek.). — Gelbrote Nadeln (aus Essigester). Zersetzt sich bei 135°. Unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, schwer löslich in heißem Eisessig und heißem Benzol; unlöslich in Salzsäure, Natronlauge und Ammoniak. Lichtempfindlich. — Wird von konz. Salzsäure bei 100° in 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243), 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 71) und 4.4'-Dinitro-diphenyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 341) gespalten.

N-[4-Nitro-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, 4-Nitro-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$.

a) Labile Form, 4-Nitro-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S =$

$$\begin{array}{l} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \\ HO_3S \cdot N \end{array}$$

(vgl. Hantzsch, Borghaus, *B.* **30**, 90). *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man eine Lösung von 1 Tl. Ätzkali in 5 Tln. Wasser mit Schwefeldioxyd sättigt, sodann 1,8 Tle. gepulvertes Kaliumcarbonat zusetzt und 6 ccm dieser Lösung („Sulfitlauge") in eine Lösung von 4,5 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) in 60 ccm Wasser bei —2° einträgt (Bamberger, Kraus, *B.* **29**, 1830, 1834). — Kaliumsalz. Orangefarbene Kryställchen. Geht beim Stehen mit etwas Kaliumcarbonatlösung bald in das Kaliumsalz der stabilen Form über.

b) Stabile Form, 4-Nitro-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S =$

$$\begin{array}{l} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \\ \qquad\quad N \cdot SO_3H \end{array}$$

(vgl. Hantzsch, Borghaus, *B.* **30**, 90). *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei 1-tägigem Stehen von 4,5 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1), gelöst in 150 ccm Wasser, mit 6 ccm „Sulfitlauge" (s. o.), verdünnt mit 20 ccm Wasser (Bamberger, Kraus, *B.* **29**, 1833). Das Kaliumsalz entsteht auch neben dem Di- und Trikaliumsalz der 4-Nitro-phenylhydrazin-$\alpha.\beta$-disulfonsäure (Bd. XV, S. 486), wenn man 5 g Kalium-4-nitro-benzol-isodiazotat, gelöst in 120—130 ccm Wasser, mit 8—10 ccm Sulfitlauge unter öfterem Umschütteln 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur behandelt (Ba., K.). Die freie Säure entsteht durch Behandeln des Silbersalzes, dargestellt aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat, in wäßr. Suspension mit der berechneten Menge Salzsäure und Eindunsten des Filtrats im Vakuum bei 0° (Hantzsch, Borghaus, *B.* **30**, 90). — Rubinrote Prismen mit 4 H_2O. Zersetzt sich sehr leicht an der Luft (H., Bo.). — $KC_6H_4O_5N_3S$. Tieforangerote Prismen (aus siedendem Wasser). Scheidet sich bei raschem Abkühlen der wäßr. Lösung (1:12,5) in hellgoldgelben Blättchen oder Nadeln aus, die bei mehrtägigem Stehen unter Wasser sich in die orangeroten Prismen umwandeln (Ba., K.). — $AgC_6H_4O_5N_3S$. Goldgelbe Nadeln. Explodiert bei 140—141° (H., Bo.).

5-Chlor-2-nitro-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine heiße, alkoholische Lösung von 5-Chlor-2-nitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 487) (Willgerodt, Ferko, *J. pr.* [2] **37**, 355). Bei der Oxydation von 5-Chlor-2-nitro-hydrazobenzol mit Chromsäure in Eisessiglösung (W., Ellon, *J. pr.* [2] **44**, 67). — Rote Nädelchen. F: 94° (W., F.).

NO2
·N:N·
Cl

5-Chlor-2.x-dinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_4N_4Cl = C_{12}H_7N_2Cl(NO_2)_2$. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-2-nitro-azobenzol (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,48) (Willgerodt, Ellon, *J. pr.* [2] **44**, 69). — Rote Nadeln. F: 75°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5-Chlor-2.x.x-trinitro-azobenzol $C_{12}H_6O_6N_5Cl = C_{12}H_6N_2Cl(NO_2)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-nitro-azobenzol (S. 57) mit Salpeterschwefelsäure, neben 5-Chlor-2.x-dinitro-azobenzol (W., E., *J. pr.* [2] **44**, 69). — Krystalle (aus Eisessig). F: 121°.

4.4′-Dichlor-2 oder 3-nitro-azobenzol(?) $C_{12}H_7O_2N_3Cl_2(?) = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot N:N \cdot C_6H_4Cl(?)$. *B.* Durch Behandeln von 4.4′-Dichlor-2 oder 3-nitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte (CALM, HEUMANN, *B.* **13**, 1184). — Blaßgelbe Krystalle. F: 210°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Bleibt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure unverändert.

2.4-Dinitro-azobenzol $C_{12}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine heiße alkoh. Lösung von 2.4-Dinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 489) (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] **37**, 352). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 116—117° (WI., F.), 119° (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3275). — Rauchende Salpetersäure gibt je nach den Versuchsbedingungen 2.4.4′-Trinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (WE., ST.) oder 2.4.4′-Trinitro-azobenzol (WILLGERODT, HERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 127).

NO_2
$O_2N \cdot \langle\,\rangle \cdot N:N \cdot \langle\,\rangle$

3′-Chlor-2.4-dinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_4N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3′-Chlor-2.4-dinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 489) in Eisessig mit Chromsäure oder in Alkohol mit Quecksilberoxyd (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 458). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 122—123°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig.

NO_2 Cl
$O_2N \cdot \langle\,\rangle \cdot N:N \cdot \langle\,\rangle$

4′-Chlor-2.4-dinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_4N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4′-Chlor-2.4-dinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 489) mit Chromsäure und Eisessig (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 490). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

NO_2
$O_2N \cdot \langle\,\rangle \cdot N:N \cdot \langle\,\rangle \cdot Cl$

4′-Brom-2.4-dinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_4N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation des 4′-Brom-2.4-dinitro-hydrazobenzols (Bd. XV, S. 489) mit Chromsäure und Eisessig (WILLGERODT, ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 73). — Rote Nädelchen. F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig.

NO_2
$O_2N \cdot \langle\,\rangle \cdot N:N \cdot \langle\,\rangle \cdot Br$

2.4.2′-Trinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Quecksilberoxyd in die heiße Lösung von 2.4.2′-Trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 490) in Aceton (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3281). Neben 2.4.2′-Trinitro-hydrazobenzol beim Eintragen von wäßr. Schwefelammonium in die acetonische Lösung von 2.4.2′-Trinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) (W., ST.). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

NO_2 NO_2
$O_2N \cdot \langle\,\rangle \cdot N:N \cdot \langle\,\rangle$

2.4.3′-Trinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 11 g 2.4.3′-Trinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207), gelöst in siedendem Eisessig, mit einer Lösung von 8 g Zinn in konz. Salzsäure (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 329). Aus dem 2.4.3′-Trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 490) durch Quecksilberoxyd in siedendem Alkohol (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3280). — Rote Nadeln oder Tafeln (aus Benzol). F: 172—173° (KL., Z.). Löslich in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform (KL., Z.). — Liefert bei der Oxydation mit roter rauchender Salpetersäure unter Zusatz von etwas Chromsäure 2.4.3′-Trinitro-azoxybenzol (KL., Z.).

NO_2 NO_2
$O_2N \cdot \langle\,\rangle \cdot N:N \cdot \langle\,\rangle$

2.4.4′-Trinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-azobenzol (s. o.) und rauchender Salpetersäure (D: 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade (WILLGERODT, HERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 127). Beim Übergießen von 2.4-Dinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 489) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (WI., H.). Durch Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in die heiße Lösung von 2.4.4′-Trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 490) in Aceton oder Alkohol (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3278). Aus 2.4.4′-Trinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit Schwefelammonium in Acetonlösung (WE., ST.). Aus p-Chinon-oxim-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (2′.4′-Dinitro-4-hydroxylamino-azobenzol, Syst. No. 2188) beim Aufkochen mit Eisessig und Salpetersäure (BORSCHE, *A.* **357**, 189). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (WI., H.), 172° (WE., ST.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig (WI., H.). Wird von Chromsäure + rauchender Salpetersäure zu 2.4.4′-Trinitro-azoxybenzol oxydiert (WI., H.).

NO_2
$O_2N \cdot \langle\,\rangle \cdot N:N \cdot \langle\,\rangle \cdot NO_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4′-Chlor-2.4.2′-oder 2.4.3′-trinitro-azobenzol $C_{12}H_6O_6N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 4′-Chlor-2.4-dinitro-azobenzol (S. 58) mit 3 Tln. Salpeterschwefelsäure (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 491). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bezw. schmilzt bei 122—123°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther.

3′-Chlor-2.4.x′-trinitro-azobenzol $C_{12}H_6O_6N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NO_2$. *B.* Aus 3′-Chlor-2.4-dinitro-azobenzol (s. o.) und Salpeterschwefelsäure (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 459). — Gelblichrote Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 165°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform.

2.4.2′.4′-Tetranitro-azobenzol $C_{12}H_6O_8N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dinitro-azobenzol mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, HERMANN, *J. pr.* [2] **42**, 128; vgl. RASSOW, LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 143). Durch Kochen von 2.4.2′-Trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 490) mit Chromsäure und Salpetersäure (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3281). — Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig). F: 222° (WI., H.), 220° (WE., ST.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig (WI., H.).

6.6′-Dichlor-2.4.2′.4′-tetranitro-azobenzol $C_{12}H_4O_8N_6Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-azobenzol (S. 60) mit alkoh. Salzsäure im Druckrohr bei 130° bis 150° (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1298). — Orangefarbene Nadeln (aus siedendem Chlorbenzol + Alkohol). F: 244—245°. — Gibt, in Chlorbenzol + Alkohol gelöst, mit Schwefelammonium einen in Alkali blau löslichen Hydrazokörper.

2.4.6-Trinitro-azobenzol $C_{12}H_7O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine heiße alkoh. Lösung von 2.4.6-Trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 493) (E. FISCHER, *A.* **190**, 133). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in heißem Alkohol. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird Anilin gebildet.

3′-Chlor-2.4.6-trinitro-azobenzol $C_{12}H_6O_6N_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufkochen von 3′-Chlor-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 494) mit Chromsäure und Eisessig (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 453). — Ziegelrote Blättchen (aus Eisessig). F: 138—139°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Chloroform.

4′-Chlor-2.4.6-trinitro-azobenzol $C_{12}H_6O_6N_5Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Chlor-2.4.6-trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 494) beim Kochen mit Chromsäure und Eisessig oder mit alkoh. Jodlösung (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 486). — Hellrotgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 138—139°.

4′-Brom-2.4.6-trinitro-azobenzol $C_{12}H_6O_6N_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 4 At.-Gew. Brom, gelöst in Chloroform, auf 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 493) (WILLGERODT, ELLON, *J. pr.* [2] **44**, 71). Durch Oxydation des 4′-Brom-2.4.6-trinitro-hydrazobenzols (Bd. XV, S. 494) mit Chromsäure und Eisessig (W., E.). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 170,5°.

2.4.6.4′-Tetranitro-azobenzol $C_{12}H_6O_8N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Dikaliumsalz des 2.4.6.4′-Tetranitro-hydrazo-benzols (Bd. XV, S. 494) durch konz. Salpetersäure (D: 1,42) (CIUSA, *R. A. L.* [5] **18** II, 66). — Orangegelbe Nadeln (aus konz. Salpetersäure). F: 163—164°.

4′-Chlor-2.4.6.3′-tetranitro-azobenzol $C_{12}H_5O_8N_6Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen von 1 Tl. 4′-Chlor-2.4.6-trinitro-azobenzol (s. o.) mit 3 Tln. Salpeterschwefelsäure (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 488). — Rotgelbe Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bezw. schmilzt bei 184—185°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12 a.

3'-Chlor-2.4.6.4'-tetranitro-azobenzol $C_{12}H_5O_8N_6Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3'-Chlor-2.4.6-trinitro-azobenzol (S. 59) mit einem großen Überschuß von Salpeterschwefelsäure (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 455). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 124—125°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Chloroform.

$O_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N:N\cdot C_6H_3(Cl)\cdot NO_2$

2.4.6.2'.4'-Pentanitro-azobenzol $C_{12}H_5O_{10}N_7$, s. Formel I. *B.* Aus 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 494) mit Bleidioxyd in siedendem Aceton (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1307). — Orangefarbige Nadeln (aus Eisessig). F: 213°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leichter in Aceton, Eisessig, Nitrobenzol. — Gibt mit Anilin bei 100—115° 1.3-Dinitro-9-[2.4-dinitro-anilino]-phenazindihydrid, s. Formel II (Syst. No. 3486).

I. $O_2N\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NO_2$ II. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH$ ... N ... NH ... NO_2, NO_2

2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-azobenzol $C_{12}H_4O_{12}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 494) mit Salpetersäure (D: 1,3) (GRANDMOUGIN, LEEMANN, *B.* **39**, 4385) oder mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure von 30° Bé und Arsentrioxyd) in Eisessiglösung (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1297) auf dem Wasserbade. — Blutrote Prismen (aus Nitrobenzol, Eisessig oder konz. Salpetersäure). F: 215—216° (L., G.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol (L., G.). Sehr widerstandsfähig gegen Säuren, auch Salpetersäure und Chromsäure (L., G.). Sehr empfindlich gegen Alkalien; gibt mit verdünnter siedender Kalilauge 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-hydrazobenzol, Pikrinsäure, Kaliumnitrit, Kaliumcyanid und andere Produkte (L., G.). Gibt mit Kohlenwasserstoffen wie auch mit den Naphtholäthern und α-Naphthylamin Additionsverbindungen (L., G.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im Druckrohr auf 130—150° 6.6'-Dichlor-2.4.2'.4'-tetranitro-azobenzol (S. 59) (L., G.). Beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad entstehen 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172), Pikrylanilin (Bd. XII, S. 765), 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 271) und die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3486) (L., G.). — Verbindung mit Naphthalin (Bd. V, S. 531) $C_{12}H_4O_{12}N_8+2C_{10}H_8$. Tiefgelbe Nadeln. F: 165° (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1299). — Verbindung mit α-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553). $C_{12}H_4O_{12}N_8+2C_{10}H_7O_2N$. Gelbe Prismen. F: 124° (L., G.). — Verbindungen mit Anthracen (Bd. V, S. 657) $C_{12}H_4O_{12}N_8+2C_{14}H_{10}$. Braunrote, in der Durchsicht rubinrote Nadeln. F: 193° (L., G.). — $2C_{12}H_4O_{12}N_8+C_{14}H_{10}$. Schwarze Nadeln. F: 208—210° (L., G.). — Verbindung mit Phenanthren (Bd. V, S. 667) $C_{12}H_4O_{12}N_8+2C_{14}H_{10}$. Dunkelorange Nadeln. F: 190° (L., G.). — Verbindung mit 1-Äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 606) $C_{12}H_4O_{12}N_8+2C_{12}H_{12}O$. Orangefarbige Nädelchen. F: 158° (L., G.). — Verbindung mit 2-Äthoxy-naphthalin (Bd. V, S. 641) $C_{12}H_4O_{12}N_8+2C_{12}H_{12}O$. Orangefarbige Blättchen. F: 137° (L., G.). — Verbindung mit α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) $C_{12}H_4O_{12}N_8+2C_{10}H_9N$. Violette Schuppen. F: 154° (Zers.); sehr schwer löslich; sehr beständig (L., G.).

4-Azido-azobenzol $C_{12}H_9N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Azobenzol-diazoniumperbromid-(4) (Syst. No. 2204) und Ammoniak (GRIESS, *B.* **17**, 605 Anm. 2). Man übergießt 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (Syst. No. 2188) mit wenig Alkohol, fügt etwas konz. Schwefelsäure und unter Kühlung Natriumnitrit hinzu und läßt 2—3 Stdn. stehen (TROEGER, HILLE, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 532). Man verreibt 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure mit festem Natriumnitrit und versetzt das Gemisch allmählich mit alkoh. Salzsäure (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 663). — Hellgelbe Nadeln (G.); bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol) (T., H., V.). F: 90° bis 91° (T., H., V.; T., W.). — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure in Anilin, p-Phenylendiamin und Stickstoff gespalten (T., W.).

$N_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$

2. Verbindungen $C_7H_8N_2 = C_7H_7\cdot N:NH$.

1. ***o-Tolyldiimid*** $C_7H_8N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

α-o-Toluolazo-α-nitro-äthan $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [α-Nitro-äthyliden]-o-tolylhydrazin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 499.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

γ-o-Toluolazo-γ-nitro-α-propylen $C_{10}H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot CH(NO_2)\cdot CH{:}CH_2$. Vgl. hierzu [α-Nitro-allyliden]-o-tolylhydrazin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(NO_2)\cdot CH{:}CH_2$, Bd. XV, S. 500.

Phenyl-o-tolyl-diimid, 2-Benzolazo-toluol, Benzol-azo-o-toluol, 2-Methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Azobenzol und o.o'-Azotoluol bei der elektrochemischen Reduktion einer mit Natronlauge versetzten Lösung von Nitrobenzol und 2-Nitro-toluol in Alkohol (Löb, *Z. El. Ch.* **5**, 460; *B.* **31**, 2205; D. R. P. 102891; *C.* **1899** II, 408). Beim allmählichen Versetzen eines auf 180—185° erhitzten Gemisches von o-Toluidin und fein gepulvertem Natron mit Nitrobenzol; man hält noch 15 Minuten bei dieser Temperatur und destilliert dann mit überhitztem Wasserdampf (Jacobson, Lischke, *B.* **28**, 2544; vgl. Bayer & Co. und Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 52839; *Frdl.* **2**, 422). Beim Vermischen der benzolischen Lösungen von Thionyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 831) und Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) (Michaelis, Petow, *B.* **31**, 992). — Rotes Öl. Erstarrt nicht bei —13°; Kp_{20}: 180—181° (korr.) (J., Li.); Kp_{28}: 185—188° (Löb). D_4^{21}: 1,073 (J., Li.). — Liefert in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit einer mäßig erwärmten salzsauren Zinnchlorürlösung 3-Methyl-benzidin (Bd. XIII, S. 247) und andere Produkte (J., Li.). Sättigt man eine methylalkoholische Lösung von 2-Methyl-azobenzol mit Chlorwasserstoff und erwärmt nach einigem Stehen am Rückflußkühler, so erhält man 3-Methyl-benzidin, o-Toluidin und 2.3.5.4'-Tetrachlor-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 118) und andere Produkte (J., *A.* **367**, 324).

4'-Chlor-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Phosphorsäure-tris-[4-o-toluolazo-phenylester] (S. 105) beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol (S. 105) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (Paganini, *B.* **24**, 367). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol.

2'-Nitro-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 256) und o-Toluidin in Eisessiglösung (Bamberger, Hübner, *B.* **36**, 3818). — Bräunlich orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 108—109° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Benzol, Aceton, Äther, heißem Alkohol, heißem Ligroin.

Di-o-tolyl-diimid, 2.2'-Dimethyl-azobenzol, o.o'-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitrotoluol mit Natriumamalgam in Alkohol (Petrijew, Dissertation [Odessa 1872], S. 56; Pospjechow, Ж. **19**, 412; *C.* **1887**, 1550) oder mit 5%igem Magnesiumamalgam in verdünnter methylalkoholischer Lösung (Evans, Fry, *Am. Soc.* **26**, 1166) oder mit Zinkstaub und Natronlauge in Alkohol (Pospjechow, Ж. **19**, 406; *C.* **1887**, 1550) oder mit einer Lösung der theoretischen Menge Zinnchlorür in Natronlauge (Witt, *B.* **18**, 2912). Bei der elektrochemischen Reduktion von 2-Nitro-toluol in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (Elbs, Kopp, *Z. El. Ch.* **5**, 110; *C.* **1898** II, 775; Anilinölfabrik Wülfing, D. R. P. 100234; *C.* **1899** I, 720). Bei der elektrochemischen Reduktion von 2-Nitro-toluol in alkoholisch-alkalischer Lösung (Löb, *Z. El. Ch.* **5**, 459). Bei der Oxydation von o-Toluidin mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Alkali, neben Ammoniak und Oxalsäure (Hoogewerff, van Dorp, *B.* **11**, 1203). Beim Vermischen der benzolischen Lösungen von Thionyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 831) und o-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 13) (Michaelis, Petow, *B.* **31**, 992). Neben o-Toluidin beim Erhitzen von o.o'-Hydrazotoluol (Bd. XV, S. 497) über den Schmelzpunkt (Po.). Beim Erhitzen von o.o'-Hydrazotoluol mit absol. Alkohol im Druckrohr auf 120—130° (Biehringer, Busch, *B.* **36**, 340). Beim Erhitzen von o.o'-Azoxytoluol (Syst. No. 2207) mit konz. Schwefelsäure auf 100—120° (Klinger, Pitschke, *B.* **18**, 2555). Bei der Destillation von o.o'-Azoxytoluol mit Eisenpulver (Kl., Pi.). Aus diazotiertem o-Toluidin beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 127). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol oder Äther). Monoklin prismatisch (Fock, *B.* **17**, 467; Tutkowski, Ж. **19**, 407; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 65). F: 55°; leicht flüchtig mit Wasserdampf (Ho., van D.). Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform (Ho., van D.); 100 Tle. Alkohol lösen bei 14,5° 6,027 Tle., 100 Tle. Äther lösen bei 16,5° 147,66 Tle. (Pos., Ж. **19**, 413; *C.* **1887**, 1550). o.o'-Azotoluol wird in Alkohol durch Natriumamalgam zu o.o'-Hydrazotoluol reduziert (Petrijew, *Z.* **1870**, 265; Pospjechow, Ж. **19**, 409). Dieses entsteht auch bei der Reduktion des o.o'-Azotoluols in Alkohol mit Zinkstaub und Alkali (Rassow, Rülke, *J. pr.* [2] **65**, 117). Beim Erwärmen von o.o'-Azotoluol mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung werden 3.3'-Dimethyl-benzidin (Bd. XIII, S. 256) (G. Schultz, *B.* **17**, 467) und o.o'-Azoxytoluol (Guitermann, *B.* **20**, 2016) erhalten. Behandelt man in wäßr. Salzsäure suspendiertes o.o'-Azotoluol mit schwefliger Säure in Gegenwart von wenig Kaliumjodid bei etwa 40—50°, so erhält man 3.3'-Dimethyl-benzidin (Bodenstein, D. R. P. 172569; *C.* **1906** II, 479).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I. S. 10—11, § 12a.

o-Toluolazo-phenyldinitromethan $C_{14}H_{12}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei o-Diazotoluol, Syst. No. 2193a.

N-Phenyl-N'-o-tolyl-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-o-tolyl-formazylbenzol $C_{20}H_{18}N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) und o-Toluoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). — F: 154—155°.

N.N'-Di-o-tolyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester, N.N'-Di-o-tolyl-formazyl-ameisensäure-äthylester $C_{18}H_{20}O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Oxalessigsäurediäthylester, gelöst in der zur genauen Neutralisation der vorhandenen Salzsäure erforderlichen Menge Natronlauge, bei 0° (RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 85). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99—100°. Löslich in wäßr. Natronlauge. Die Lösung in Alkalien ist gelb und färbt sich mit Mineralsäuren violett, mit Essigsäure rot.

o-Toluolazoameisensäure-anilid $C_{14}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Nitroso-4-phenyl-1-o-tolyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 504) in Alkohol (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1372). Durch Oxydieren von 4-Phenyl-1-o-tolyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 501) mit Eisenchlorid (B., F.). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 132—133° unter Aufschäumen.

o-Toluolazothioameisensäure-o-tolylhydrazid bezw. **N.N'-Di-o-tolyl-C-mercapto-formazan, N.N'-Di-o-tolyl-formazylmercaptan** $C_{15}H_{16}N_4S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CS\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(SH):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$[1]), Di-o-tolyl-thiocarbazon. *B.* Beim Kochen von 1.5-Di-o-tolyl-thiocarbohydrazid (Bd. XV, S. 501) mit alkoh. Kali; man verdünnt mit Wasser und neutralisiert mit Schwefelsäure (FREUND, WOLF, *B.* **24**, 4201). — Blauschwarze metallglänzende Nadeln (aus Chloroform + Methylalkohol). Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in Alkohol. Beim Versetzen der Benzollösung mit einer Lösung von Phosgen in Toluol entsteht 5-o-Toluolazo-3-o-tolyl-1.3.4-thiodiazolon-(2) $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C\begin{matrix}\diagup N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ \diagdown S-CO\end{matrix}$ (Syst. No. 4615).

o-Toluolazomalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-o-tolylhydrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 503.

o-Toluolazo-cyanessigsäure $C_{10}H_9O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-mononitril-o-tolylhydrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 503.

α-o-Toluolazo-acetessigsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-buttersäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 502.

o-Toluolazo-oxalessigsäure $C_{11}H_{10}O_5N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu Oxo-o-tolylhydrazono-bernsteinsäuremono- und -diäthylester, Bd. XV, S. 504.

3.3'-Dichlor-2.2'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) mit Zinkstaub und Natronlauge (P. COHN, *M.* **22**, 489). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 153—154°. Schwer löslich in Alkohol.

Cl CH₃ H₃C Cl
·N:N·

N-Phenyl-N'-[4-jod-2-methyl-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-jod-2-methyl-phenyl]-formazylbenzol $C_{20}H_{17}N_4I = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_3I\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_3I\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH,

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BAMBERGER, PADOVA, ORMEROD, *A.* **446**, 271.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Soc. **83**, 1119. — *B.* Aus Benzaldehyd-[4-jod-2-methyl-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 505) und Diazobenzol (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 315). — Schwarz glänzende Nadeln (aus Petroläther). F: 167°.

5.5′-Dinitro-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Chlor-4-nitro-toluol (Bd. V, S. 329) und 5.5′-Dinitro-2.2′-dimethyl-diphenyl (Bd. V, S. 609) bei der Einw. von Cuprochlorid in konz. Salzsäure auf 4-Nitro-1-methyl-benzol-diazoniumsulfat-(2) (Syst. No. 2193a) (ULLMANN, FRENTZEL, *B.* **38**, 728). — Rote Nadeln (aus Toluol oder Nitrobenzol). F: 273°. Unlöslich in Äther, Ligroin, sehr wenig löslich mit orangegelber Farbe in siedendem Alkohol, Benzol und Toluol.

CH3 CH3 ⟨⟩·N:N·⟨⟩ O2N NO2

4.4′-Dinitro-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Chlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 329) und 4.4′-Dinitro-2.2′-dimethyl-diphenyl (Bd. V, S. 609) bei der Einw. von salzsaurer Cuprochloridlösung auf 5-Nitro-1-methyl-benzol-diazoniumsulfat-(2) (Syst. No. 2193a) (ULLMANN, FRENTZEL, *B.* **38**, 729). — Rotbraune Blättchen (aus Toluol). F: 258°. Sehr leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, leicht in siedendem Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol.

CH3 CH3 O2N·⟨⟩·N:N·⟨⟩·NO2

3.3′-Dinitro-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 6-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) durch Diazotierung von 6-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 848) in verd. Salzsäure und Einw. von salzsaurer Cuprochloridlösung auf die Diazoniumchloridlösung (ULLMANN, PANCHAUD, *A.* **350**, 111). — Braune Krystalle (aus Eisessig). F: 198°.

O2N CH3 H3C NO2 ⟨⟩·N:N·⟨⟩

x-Nitro-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von o.o′-Azotoluol mit Salpetersäure (D: 1,40) (POSPJECHOW, Ж. **20**, 609; *B.* **21** Ref., 889). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87°.

4.6.4′.6′-Tetranitro-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{10}O_8N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4.6-Dinitro-2-methyl-phenyl-aci-nitramins (Syst. No. 2219) in möglichst wenig Methylalkohol mit überschüssiger Chlorkalklösung (ZINCKE, MALKOMESIUS, *A.* **339**, 222). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Benzol und heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther.

CH3 CH3 O2N·⟨⟩·N:N·⟨⟩·NO2 NO2 NO2

2. ***m*-Tolyldiimid** $C_7H_8N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

Phenyl-m-tolyl-diimid, 3-Benzolazo-toluol, Benzol-azo-m-toluol, 3-Methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt im Verlauf von $1^1/_4$ Stde. 20 g 3-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) in das auf 180—195° erhitzte Gemisch aus 20 g Anilin und 20 g Natriumhydroxyd ein (JACOBSON, NANNINGA, *B.* **28**, 2548). Aus Thionyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 869) und Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 992). Neben phenylsulfamidsaurem m-Toluidin beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) mit 2 Mol.-Gew. m-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 14), beide gelöst in Benzol (M., P., *B.* **31**, 991). Aus 4-Amino-3-methyl-azobenzol (Syst. No. 2173) durch Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung mit Alkohol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 54599; *Frdl.* **2**, 434). — Orangerote Säulen. F: 18—19°; Kp_{19}: 175°; D_4^{20}: 1,065 (J., N.). — Gibt in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff m-Toluidin und 6-Chlor-3-amino-toluol (Bd. XII, S. 871) (JACOBSON, *A.* **367**, 326). Läßt sich mit Natriumdichromat in Eisessig zu Azobenzol-carbonsäure-(3) oxydieren (J.).

CH3 ⟨⟩·N:N·⟨⟩

o-Tolyl-m-tolyl-diimid, 2.3′-Dimethyl-azobenzol, o.m′-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) mit einer Lösung von salpetriger Säure in absol. Alkohol in der Kälte (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 470). Aus Thionyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 869) und o-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 13) in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 993). — Dunkelrotes Öl. Nicht destillierbar; schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Äther und Alkohol (G. SCH.). Gibt in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür 2.3′-Dimethylbenzidin (Bd. XIII, S. 256) (G. SCH.).

CH3 CH3 ⟨⟩·N:N·⟨⟩

4-Azido-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 4-[β-Sulfo-hydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2188) mit wenig Alkohol, setzt etwas konz. Schwefel-

CH3 CH3 ⟨⟩·N:N·⟨⟩·N3

säure zu und trägt bei mäßiger Wärme nach und nach gepulvertes Natriumnitrit ein (TROEGER, HILLE, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 519). — Dunkelrote Prismen oder kleine, orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 65°.

Di-m-tolyl-diimid, 3.3'-Dimethyl-azobenzol, m.m'-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) in alkoh. Lösung durch Natriumamalgam unter zeitweisem Zusatz von etwas Wasser (BARSILOWSKI, *A.* **207**, 114; vgl. GOLDSCHMIDT, *B.* **11**, 1625). Aus 3-Nitro-toluol beim Kochen mit alkoh. Kali (Go.). Beim Erwärmen von 3-Nitro-toluol mit alkoh. Kali und Zinkstaub (BA.). Bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-toluol in wäßr. Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (ROHDE, *Z. El. Ch.* **5**, 322; *C.* **1899** I, 422). Aus Thionyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 831) und m-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 14) in Benzol oder aus Thionyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 869) und m-Tolylhydroxylamin oder p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15) in Benzol (MICHAELIS. PETOW, *B.* **31**, 992, 993). Aus m.m'-Hydrazotoluol (Bd. XV, S. 506) durch Oxydation mit Luftsauerstoff (Go.; BA.) oder mit Wasserstoffsuperoxyd (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 120). Aus diazotiertem m-Toluidin beim Behandeln mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 127). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (ARMASCHEWSKI, *A.* **207**, 115; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 66). F: 54—55° (BA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (BA.). m.m'-Azotoluol gibt bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium (Go.; BA.) sowie bei der elektrochemischen Reduktion in alkoh. Lösung (RA., RÜ.) m.m'-Hydrazotoluol. Beim Eintragen von m.m'-Azotoluol, gelöst in Alkohol, in eine mäßig erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung wird 2.2'-Dimethyl-benzidin (Bd. XIII, S. 255) erhalten (JACOBSON, FABIAN, *B.* **28**, 2553). Dieses entsteht auch, wenn man in wäßr. Salzsäure suspendiertes m.m'-Azotoluol mit schwefliger Säure in Gegenwart von etwas Kaliumjodid bei etwa 40—50° behandelt (BODENSTEIN, D. R. P. 172569; *C.* **1906** II, 479).

m-Toluolazomalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-m-tolylhydrazon $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2 \cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 510.

4'-Jod-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) durch Diazotierung und Behandlung der Diazoverbindung mit Kaliumjodid (WILLGERODT, LEWINO, *J. pr.* [2] **69**, 322). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

4'-Jodoso-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus 4'-Jod-2.3'-dimethyl-azobenzol in wenig Chloroform durch Einleiten von Chlor unter Kühlung; man erhält durch Behandeln des salzsauren Salzes mit 20%iger Natronlauge das 4'-Jodoso-2.3'-dimethyl-azobenzol (WILLGERODT, LEWINO, *J. pr.* [2] **69**, 323). — Rötlichgelbes amorphes Pulver von charakteristischem Geruch. Zersetzungspunkt: 273°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther. — Salzsaures Salz, 4-o-Toluolazo-2-methyl-phenyljodidchlorid $C_{14}H_{13}N_2 \cdot ICl_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(ICl_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Rote prismatische Krystalle. Zersetzungspunkt 101°. Leicht löslich in Äther und Ligroin. Gibt beim Aufbewahren Chlor ab und färbt sich dunkelrot.

4'-Jodo-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypochloritlösung auf 4-o-Toluolazo-2-methyl-phenyljodidchlorid unter zeitweisem Zusatz von wenig Eisessig (WILLGERODT, LEWINO, *J. pr.* [2] **69**, 323). — Prismen (aus Eisessig). F: 180°. Unlöslich in Alkohol und Äther. Explodiert bei raschem Erhitzen.

Phenyl-[4-o-toluolazo-2-methyl-phenyl]-jodoniumhydroxyd $C_{20}H_{19}ON_2I = CH_3 \cdot C_6H_3[I(C_6H_5)(OH)] \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht aus äquimolekularen Mengen 4-o-Toluolazo-2-methyl-phenyljodidchlorid und Diphenylquecksilber (Syst. No. 2340) in Benzollösung (WILLGERODT, LEWINO, *J. pr.* [2] **69**, 324). — Salze. $C_{20}H_{18}N_2I \cdot Cl$. Ziegelrote Nädelchen. Zersetzungspunkt: 146°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{20}H_{18}N_2I \cdot Br$. Rotgelbe Nädelchen. F: 146° (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_{20}H_{18}N_2I \cdot I$. Ziegelrote Nädelchen. Zersetzungspunkt: 143°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — $(C_{20}H_{18}N_2I)_2Cr_2O_7$. Ziegelrote Nädelchen. F: 178° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, Äther und Wasser. — $2\,C_{20}H_{18}N_2I \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Blättchen. Zersetzt sich bei 168°. Löslich in Alkohol, warmem Äther.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4.2'-Dinitro-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4) (2'-Nitro-4-hydroxylamino-3-methyl-azobenzol, Syst. No. 2188) beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Salpetersäure (BORSCHE, *A.* **357**, 187). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 128°.

4.2'.4'-Trinitro-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_9O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon-oxim-(1)-[2.4-dinitrophenylhydrazon]-(4) (2'.4'-Dinitro-4-hydroxylamino-3-methyl-azobenzol, Syst. No. 2188) beim Erwärmen mit Eisessig und etwas konz. Salpetersäure (BORSCHE, *A.* **357**, 190). — Rotbraune Nädelchen (aus Aceton). F: 164—165°. Schwer löslich in Alkohol.

x-Nitro-3.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von m.m'-Azotoluol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 837). — Krystalle (aus Eisessig). F: 192—195°.

x.x-Dinitro-3.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_{12}H_6N_2(CH_3)_2(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. m.m'-Azotoluol in 4 Tle. Salpetersäure (D: 1,45) bei höchstens 30° (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 836). — Rote Nädelchen (aus Eisessig). F: 192—193°.

4'-Azido-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verreibt 4'-[β-Sulfo-hydrazino]-2.3'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2188) mit festem Natriumnitrit, versetzt allmählich mit alkoh. Salzsäure und erwärmt auf 30—40° (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 673). Aus 2.3'-Dimethyl-azobenzol-diazoniumperbromid-(4) (Syst. No. 2204) und alkoh. Ammoniak (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 1181). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 58—60° (Z., L.); rotbraune Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 67° (T., W.).

3. ***p-Tolyldiimid*** $C_7H_8N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

p-Toluolazo-jodnitromethan $C_8H_8O_2N_3I = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CHI\cdot NO_2$. Vgl. hierzu Jodnitromethylen-p-tolylhydrazin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CI\cdot NO_2$, Bd. XV, S. 522.

α-p-Toluolazo-α-nitro-äthan $C_9H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [α-Nitro-äthyliden]-p-tolylhydrazin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 516.

Allyl-p-tolyl-diimid, γ-p-Toluolazo-α-propylen $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Allyl-p-tolylhydrazin (Bd. XV, S. 511) in Äther mit gelbem Quecksilberoxyd (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2174, 2180). — Blättchen. F: 96—97°. Kp_{20-30}: 110°.

γ-p-Toluolazo-γ-nitro-α-propylen $C_{10}H_{11}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu [α-Nitro-allyliden]-p-tolylhydrazin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 517.

Phenyl-p-tolyl-diimid, 4-Benzolazo-toluol, Benzol-azo-p-toluol, 4-Methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) auf Anilin in Eisessig (MILLS, *Soc.* **67**, 930). Beim Versetzen einer Lösung von 10 Tln. Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in 20 Tln. Eisessig mit der Lösung von 10 Tln. p-Toluidin in 10 Tln. Eisessig (MILLS). Beim Versetzen eines Gemisches von p-Toluidin und Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) mit gepulvertem Natron bei 170—180° (JACOBSON, LISCHKE, ASKENASY, *A.* **303**, 368). Aus Thionyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 982) und Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 991). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 4-Methyl-chinol (Bd. VIII, S. 17) mit Phenylhydrazin (BAMBERGER, *B.* **35**, 1426). Beim Behandeln von 4'-Amino-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2172) in Alkohol mit salpetriger Säure (SCHULTZ, *B.* **17**, 466). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 71—72° (MILLS), 70—71° (MICH., P.), 69,5—70,5° (korr.) (B.), 66—67° (J., LI., A.). Kp_{760}: 311—313° (korr.) (J., LI., A.). Sublimiert bei 80—90°; leicht flüchtig mit Wasserdampf (B.). Leicht löslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Essigester und Benzol, weniger in Alkohol und Essigsäure (MILLS). Löslich in rauchender Salzsäure (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge 4-Methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 511) (J., LI., *A.* **303**, 369). Gibt beim Behandeln mit Eisen und Essigsäure Anilin und p-Toluidin (MILLS). Einwirkung von salzsaurer Zinnchlorürlösung: J., LI., *A.* **303**, 381.

4'-Chlor-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Phosphorsäure-tris-[4-p-toluolazo-phenylester] (S. 108) durch Erwärmen von 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) mit Phosphorpentachlorid

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

auf dem Wasserbad (PAGANINI, *B.* **24**, 365). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149° bis 150°. Sublimiert in gelben Blättern. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2′-Nitro-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 256) und p-Toluidin in Eisessig (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3819). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Äther, Chloroform, Aceton, heißem Alkohol, heißem Ligroin.

NO_2
$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle$

4′-Nitro-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-chinol (Bd. VIII, S. 17) und 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468), gelöst in sehr verdünnter Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **35**, 1427). — Ponceaurote Nadeln. F: 181° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und heißem Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol und Äther.

$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot NO_2$

o-Tolyl-p-tolyl-diimid(?), 2.4′-Dimethyl-azobenzol(?), o.p′-Azotoluol(?) $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben phenylsulfamidsaurem p-Toluidin (Bd. XII, S. 899) aus Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) und p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15), beide gelöst in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 989). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 71°. Bei der Spaltung mit Zink und Salzsäure wurden p-Toluidin und o-Toluidin erhalten.

CH_3
$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle$ (?)

m-Tolyl-p-tolyl-diimid, 3.4′-Dimethyl-azobenzol, m.p′-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin, 3-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) und festem Natriumhydroxyd (JACOBSON, *B.* **28**, 2557). Bei der Einw. von Zinkstaub auf die alkoh. Lösung von 3.4′-Dimethyl-azobenzol-diazoniumsalz-(6) $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2Ac$ (Syst. No. 2204) (ZINCKE, LAWSON, *B.* **19**, 1459). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung der aus 3.4′-Dimethyl-azobenzol-diazoniumsalz-(6) durch Erwärmen mit Zinnchlorür entstehenden Verbindung $C_{14}H_{14}N_4$ (Syst. No. 4021) mit Silberoxyd (Z., L.). — Bräunlichrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 56—58° (Z., L.), 55° (J.). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Z., L.).

CH_3
$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle$

6-Chlor-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 4,5 g 6-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) mit 200 g Wasser und 150 ccm konz. Salzsäure, fügt eine Lösung von 5 g Kupferchlorür in 45 ccm konz. Salzsäure hinzu, erwärmt auf 90° und tröpfelt allmählich eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser ein (MENTHA, *B.* **19**, 3026). — Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

CH_3
$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle$
Cl

6-Azido-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_5$, Formel I. *B.* Beim Übergießen von 3.4′-Dimethyl-azobenzol-diazoniumperbromid-(6) (Syst. No. 2204) mit alkoh. Ammoniak

I. $CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle$ (CH_3, N_3)   II. $CH_3\cdot\langle\rangle<_{N}^{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

(ZINCKE, LAWSON, *B.* **19**, 1455). — Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. — Zerfällt in der Hitze in Stickstoff und 2-p-Tolyl-5-methyl-benztriazol (Formel II) (Syst. No. 3804).

Di-p-tolyl-diimid, 4.4′-Dimethyl-azobenzol, p.p′-Azotoluol $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konfiguration vgl. BRUNI, *R. A. L.* [5] **13** I, 631. — *B.* Bei der elektrochemischen Reduktion von 4-Nitro-toluol in alkoholisch-alkalischer Lösung (LÖB, *Z. El. Ch.* **4**, 436; **5**, 459). Bei der elektrochemischen Reduktion von 4-Nitro-toluol in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* **5**, 110; *C.* **1898** II, 775; Anilinfabrik WÜLFING, D. R. P. 100234; *C.* **1899** I, 720). In geringer Menge bei der Einw. von Natrium auf die äther. Lösung von 4-Nitro-toluol, neben anderen Produkten (SCHMIDT, *B.* **32**, 2920). Aus 4-Nitro-toluol und Natriumamalgam in Alkohol (JAWORSKI, *Z.* **1864**, 640; *J.* **1864**, 527; WERIGO, *Z.* **1864**, 721; *J.* **1864**, 527; MELMS, *B.* **3**, 550). Durch Reduktion von 4-Nitro-toluol mit 5%igem Magnesiumamalgam in verdünnter methylalkoholischer Lösung, neben p.p′-Azoxytoluol (EVANS, FRY, *Am. Soc.* **26**, 1166). Beim Erhitzen von 4-Nitro-toluol mit Zinkstaub und konzentrierter wäßriger Natronlauge (25—30° Bé) auf ca. 100° (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1214; JAN., *M.* **9**, 829). Man kocht eine alkoholische Lösung von 4-Nitro-toluol mit Zinkstaub und Natronlauge (SCHULTZ, *B.* **17**, 472). Durch Behandeln von 4-Nitro-toluol mit einer Lösung der theoretischen Menge Zinnchlorür in Natronlauge (WITT, *B.* **18**, 2912, 2913). Bei der Oxydation von p-Toluidin, gelöst in Benzol, durch Ozon (OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 143). Bei schwachem Erwärmen von p-Toluidinacetat mit Wasserstoffperoxyd (LEEDS, *B.* **14**, 1383). Bei der Einw. von Bleioxyd auf p-Toluidin unter Erwärmen (SCHICHUTZKI, Ж. **6**, 248; *B.* **7**, 1454). Bei der Oxydation von salzsaurem oder schwefelsaurem p-Toluidin in wäßr. Lösung mit Bleidioxyd

$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot CH_3$

oder Mangandioxyd (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 1277, 1278). Bei der Oxydation von p-Toluidin mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **11**, 1204; vgl. BARSILOWSKI, *A.* **207**, 102). Beim Behandeln von p-Toluidin mit Chromsäure in Eisessig (PERKIN, *Soc.* **37**, 553). Beim Behandeln von p-Toluidin mit einer alkal. Kaliumferricyanidlösung (BAR., *A.* **207**, 103). Beim Versetzen einer Lösung von p-Toluidin in Ligroin mit Äthyldichloramin (Bd. IV, S. 127) (PIERSON, HEUMANN, *B.* **16**, 1048). Beim Behandeln von p-Toluidin (1 Mol.-Gew.) mit Chlorkalk (2 At.-Gew. wirksames Chlor) in Chloroform (SCHMITT, *J. pr.* [2] **18**, 198). Aus Thionyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 831) oder Thionyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 982) und p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15) in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 991). Beim Erhitzen von p.p′-Hydrazotoluol über den Schmelzpunkt (MELMS, *B.* **3**, 554). Beim Kochen der Lösungen von p.p′-Hydrazotoluol in Alkohol, Äther oder Benzol an der Luft (MELMS). Beim Erhitzen von p.p′-Hydrazotoluol mit absol. Alkohol im Druckrohr auf 120—130° (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **36**, 340). Bei allmählichem Versetzen einer ammoniakalischen Cuprolösung (aus Kupfersulfat, salzsaurem Hydroxylamin, Kalilauge und Ammoniak) mit einer p-Toluoldiazoniumchloridlösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 128; vgl. ERDMANN, *A.* **272**, 144).

Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *Z. Kr.* **15**, 213; BILLOWS, *G.* **34 I**, 145; *Z. Kr.* **41**, 273; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* **5**, 66). F: 145° (SCHICHUTZKI), 144—145° (PETRIJEW, *B.* **6**, 556), 144° (BARSILOWSKI, *A.* **207**, 103), 143° (PERKIN, *Soc.* **37**, 553). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (MELMS, *B.* **3**, 550). Bindung von Chlorwasserstoff durch p.p′-Azotoluol: KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 391. — p.p′-Azotoluol wird von alkoh. Schwefelammonium zu p.p′-Hydrazotoluol reduziert (MELMS). Dieses entsteht auch aus p.p′-Azotoluol in alkoh. Lösung durch Einw. von Natriumamalgam unter Zusatz von Essigsäure (WERIGO, *Z.* **1864**, 722; *J.* **1864**, 527). p.p′-Hydrazotoluol wird ferner beim Behandeln von p.p′-Azotoluol in alkoholisch-alkalischer (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 108) oder in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1973) mit Zinkstaub erhalten. p.p′-Azotoluol liefert mit Äthylmagnesiumbromid in Äther eine Verbindung, welche bei der Zersetzung mit Wasser p.p′-Hydrazotoluol gibt (FRANZEN, DEIBEL, *B.* **38**, 2718).

p-Toluolazo-nitroacetaldoxim, p-Toluolazomethazonsäure $C_9H_{10}O_3N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot CH(NO_2)\cdot CH{:}N\cdot OH$. Vgl. hierzu p-Tolylhydrazono-nitroacetaldoxim $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(NO_2)\cdot CH{:}N\cdot OH$, Bd. XV, S. 523.

N-Phenyl-N′-p-tolyl-formazan, N-Phenyl-N′-p-tolyl-formazylwasserstoff $C_{14}H_{14}N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>CH$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N{:}N\end{matrix}\!\!>CH$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Erhitzen von N-Phenyl-N′-p-tolyl-N′-acetyl-formazan (S. 14) oder von N-Phenyl-N′-p-tolyl-N-acetyl-formazan (s. u.) in alkoh. Lösung mit Natronlauge bis zum Aufkochen (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 1698). — Rubinrote Blättchen (aus Alkohol). F: 116—117°. — Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid entsteht ein Gemisch von N-Phenyl-N′-p-tolyl-N′-acetyl-formazan und N-Phenyl-N′-p-tolyl-N-acetyl-formazan.

N.N′-Di-p-tolyl-formazan, N.N′-Di-p-tolyl-formazylwasserstoff $C_{15}H_{16}N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}\!\!>CH$. *B.* Bei der Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf Malonsäure in Gegenwart von Natriumacetat (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1373; vgl. dazu v. PECHMANN, *B.* **25**, 3186). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol-Gasolin). Schmilzt bei 105° unter Gasentwicklung (B., F.).

N-Phenyl-N′-p-tolyl-N-acetyl-formazan, N-Phenyl-N′-p-tolyl-N-acetyl-formazylwasserstoff $C_{16}H_{16}ON_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\\ C_6H_5\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N\end{matrix}\!\!>CH$. *B.* Neben N-Phenyl-N′-p-tolyl-N′-acetyl-formazan bei kurzem Kochen von N-Phenyl-N′-p-tolyl-formazylameisensäure (S. 68) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad; man fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag nach dem Auswaschen, zuletzt mit Sodalösung, aus wenig heißem Aceton oder Alkohol um; das so erhaltene Gemisch der beiden Acetylderivate nimmt man in möglichst wenig heißem Alkohol auf und läßt die Lösung erkalten; hierbei scheidet sich das N-Phenyl-N′-p-tolyl-N-acetyl-formazan ab (v. PECHMANN, RUNGE, *B.* **27**, 1696). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 157,5°. Gibt in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure β-Formyl-p-tolylhydrazin (Bd. XV, S. 516) und α-Acetyl-phenylhydrazin.

N.N′-Di-p-tolyl-N-anilinoformyl-formazan, N.N′-Di-p-tolyl-N-anilinoformyl-formazylwasserstoff $C_{22}H_{21}ON_5 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N\end{matrix}\!\!>CH$. *B.* Aus N.N′-Di-p-tolyl-formazan und Phenylisocyanat in absol. Äther (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1373). — Gelbe

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Nädelchen. Schmilzt bei 184—185° unter Aufschäumen. Leicht löslich in warmem Benzol, ziemlich schwer in Äther, löslich in siedendem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure 4-Phenyl-2-p-tolyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 518).

p-Toluolazoacetaldoxim $C_9H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Nitroso-p-tolylhydrazin $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 528) und Aldehydammoniak (Syst. No. 3796) durch kurzes Erwärmen in verd. Alkohol (VOSWINCKEL, *B.* **32**, 2492; **35**, 3271; vgl. BAMBERGER, *B.* **35**, 756). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Alkalien, unlöslich in Wasser (V.).

Benzoyl-p-tolyl-diimid, Benzoyl-azo-p-tolyl $C_{14}H_{12}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln der aus p-Toluoldiazoniumacetat und Phenyldinitromethankalium erhältlichen Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$ (s. bei p-Diazotoluol, Syst. No. 2193a) mit feuchtem Äther (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 630). Wurde nicht rein isoliert (P., CH.). — Liefert, in alkoh. Lösung mit Zink und Essigsäure reduziert, β-Benzoyl-p-tolylhydrazin (Bd. XV, S. 517) (P., CH.).

p-Toluolazo-phenyldinitromethan $C_{14}H_{12}O_4N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei p-Diazotoluol, Syst. No. 2193a.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylbenzol $C_{20}H_{18}N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Eintragen von Benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 134) und p-Toluoldiazoniumchlorid in alkoh. Kali (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1690), analog aus Benzaldehyd-p-tolylhydrazon (Bd. XV, S. 513) und Benzoldiazoniumchlorid (v. P., *B.* **27**, 1691). — Fast schwarze, grün reflektierende Nadeln (aus Alkohol). F: 155,5° (v. P., *B.* **27**, 1690). — Mit konz. Schwefelsäure entstehen Anilin und das Methyl-phenyl-benzo-1.2.4-triazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3813) (v. P., *B.* **27**, 1692). Mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure entstehen β-Benzoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 255) und β-Benzoyl-p-tolylhydrazin (Bd. XV, S. 517) (v. P., RUNGE, *B.* **27**, 1696). Mit Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure entsteht Diphenyl-p-tolyl-tetrazoliumchlorid $C_6H_5\cdot CN_4(C_6H_5)(C_6H_4\cdot CH_3)(Cl)$ (Syst. No. 4022) (v. P., R., *B.* **27**, 2930).

N.N'-Di-p-tolyl-C-phenyl-formazan, N.N'-Di-p-tolyl-formazylbenzol $C_{21}H_{20}N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-p-tolylhydrazon und p-Toluoldiazoniumchlorid beim Eintragen in alkoh. Kali (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1691). — F: 166°.

p-Toluolazo-iminoacetonitril, p-Toluoldiazocyanid-hydrocyanid $C_9H_8N_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot CN$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2074. — *B.* Aus p-Toluoldiazoniumsalz und Kaliumcyanidlösung unter Kühlung (GABRIEL, *B.* **12**, 1639). — Rotgelbe Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77,5°.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure, N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylameisensäure $C_{15}H_{14}O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot CO_2H$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot CO_2H$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Der Äthylester entsteht durch Einw. von diazotiertem Anilin auf β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäure-äthylester (p-Toluolazo-acetessigsäure-äthylester, Bd. XV, S. 525) oder von diazotiertem p-Toluidin auf β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazo-acetessigsäure-äthylester, Bd. XV, S. 360) in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1687, 1688). Der Äthylester entsteht ferner durch Einw. von diazotiertem Anilin auf Mesoxalsäure-monoäthylester-p-tolylhydrazon (Bd. XV, S. 526) oder durch Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf Mesoxalsäure-monoäthylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 370) in sodaalkalischer Lösung (v. P., *B.* **27**, 1687, 1688). Der Methylester wird erhalten, wenn man Acetessigsäuremethylester zuerst mit diazotiertem p-Toluidin kuppelt und auf das Reaktionsprodukt (p-Toluolazo-acetessigsäure-methylester) diazotiertes Anilin in alkoholisch-alkalischer Lösung einwirken läßt (v. P., *B.* **27**, 1688). Die genannten Ester lassen sich durch kurzes Kochen mit alkoh. Natronlauge in die freie Säure überführen (v. P., *B.* **27**, 1687). — Braunrote Blättchen (aus Alkohol). F: 165—166°; leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser (v. P., *B.* **27**, 1688).

Methylester $C_{16}H_{16}O_2N_4 = \begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\\ C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\ C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (v. P., *B.* **27**, 1688).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Äthylester $C_{17}H_{18}O_2N_4 = \frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N}{C_6H_5 \cdot NH \cdot N} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ bezw. $\frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N}{C_6H_5 \cdot N:N} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* s. im Artikel N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure. — Granatrote Prismen (aus Alkohol). F: 85° (v. P., *B.* **27**, 1687).

N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure-l-menthylester, N-[4-Chlor-phenyl]-N'-p-tolyl-formazylameisensäure-l-menthylester $C_{25}H_{31}O_2N_4Cl = \frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N}{C_6H_4Cl \cdot NH \cdot N} > C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $\frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N}{C_6H_4Cl \cdot N:N} > C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Natrium-[4-chlor-benzol-diazotat] und β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäure-l-menthylester (p-Toluolazo-acetessigsäure-l-menthylester; Bd. XV, S. 525) oder aus Natrium-p-toluol-diazotat und β-Oxo-α-[4-chlor-phenylhydrazono]-buttersäure-l-menthylester ([4-Chlor-benzolazo]-acetessigsäure-l-menthylester; Bd. XV, S. 430) in alkoh. Lösung (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1126). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol oder Petroläther). F: 145—147°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol, kaltem Petroläther.

N-[4-Brom-phenyl]-N'-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure-l-menthylester, N-[4-Brom-phenyl]-N'-p-tolyl-formazylameisensäure-l-menthylester $C_{25}H_{31}O_2N_4Br = \frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N}{C_6H_4Br \cdot NH \cdot N} > C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$ bezw. $\frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N}{C_6H_4Br \cdot N:N} > C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Natrium-p-toluol-diazotat und β-Oxo-α-[4-brom-phenylhydrazono]-buttersäure-l-menthylester ([4-Brom-benzolazo]-acetessigsäure-l-menthylester; Bd. XV, S. 447) in alkoh. Lösung (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1126). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149—151°.

N.N'-Di-p-tolyl-formazan-C-carbonsäure-l-menthylester, N.N'-Di-p-tolyl-formazylameisensäure-l-menthylester $C_{26}H_{34}O_2N_4 = \frac{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N}{CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N} > C \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$. *B.* Durch Einw. von Natrium-p-toluol-diazotat auf Acetessigsäure-l-menthylester (Bd. VI, S. 40) oder auf β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäure-l-menthylester (p-Toluolazo-acetessigsäure-l-methylester, Bd. XV, S. 525) in alkoh. Lösung bei 10° (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1125). — Dunkelrote Krystalle mit blauem Reflex (aus Aceton). F: 134—136°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, weniger in Alkohol.

p-Toluolazoameisensäure-amid $C_8H_9ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Semicarbazid (Bd. III, S. 98) auf 4-Methyl-chinol (Bd. VIII, S. 17) in essigsaurer Lösung (BAMBERGER, *B.* **35**, 1428). Bei der Oxydation von 1-p-Tolyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 520) durch Kaliumpermanganat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (YOUNG, STOCKWELL, *Soc.* **73**, 369). — Gelblichrote Krystalle (aus Wasser). F: 141,5—142° (B.), 142° (Y., ST.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (Y., ST.). — Liefert bei der Einw. von alkal. Natriumhypochlorit (unter Umlagerung) 4-Azido-toluol (Bd. V, S. 349) und etwas p.p'-Azotoluol (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 455).

p-Toluolazoameisensäure-anilid $C_{14}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von 4-Phenyl-1-p-tolyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 520) mit Eisenchlorid (BUSCH, FREY, *B.* **36**, 1376). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (Zers.).

[N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazan]-azo-benzol, [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-toluol, „Benzolazo-[phenyl-p-tolyl-formazyl]", „p-Toluolazoformazyl" $C_{20}H_{18}N_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow N:N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C \begin{smallmatrix} \nearrow N:N \cdot C_6H_5 \\ \searrow N:N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Einw. von diazotiertem Anilin auf N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylameisensäure (S. 68) oder von diazotiertem p-Toluidin auf N.N'-Diphenyl-formazylameisensäure (S. 20) in Kalilauge bei 0—5° (v. PECHMANN, *B.* **27**, 1689). — Dunkelrote bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 174—175° (v. P., *B.* **27**, 1689).

p-Toluolazothioameisensäure-p-tolylhydrazid bezw. **N.N'-Di-p-tolyl-C-mercapto-formazan, N.N'-Di-p-tolyl-formazylmercaptan** $C_{15}H_{16}N_4S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(SH):N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ [1]), Di-p-tolyl-thiocarbazon. *B.* Beim Kochen von 1.5-Di-p-tolyl-thiocarbohydrazid (Bd. XV, S. 521) mit alkoh. Kali; man fällt durch Ansäuern (FREUND, *B.* **24**, 4195). — Dunkelblaue Flocken. Schmilzt unter Zersetzung bei 105°. Leicht löslich in kaltem Alkohol (die Lösung

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BAMBERGER, PADOVA, ORMEROD, *A.* **446**, 271.

fluoresciert rot und grün), Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform. Liefert in Benzol mit Phosgen 5-p-Toluolazo-3-p-tolyl-1.3.4-thiodiazolon-(2) $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{-}N \\ OC\cdot S\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 4615).

p-Toluolazomalonsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$ und ähnliche Verbindungen. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-p-tolylhydrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$ usw., Bd. XV, S. 525, 526, 527.

p-Toluolazo-cyanessigsäure-alkylester $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot R$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-alkylester-nitril-p-tolylhydrazon $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot R$, Bd. XV, S. 526.

N-Phenyl-N'-p-tolyl-C-acetyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-tolyl-formazylmethylketon $C_{16}H_{16}ON_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!>\!C\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N \\ C_6H_5\cdot N:N \end{matrix}\!>\!C\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf Methylglyoxal-ω-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 155) in Alkohol in Gegenwart von Soda (BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3546). — Granatrote Blättchen mit metallischem Reflex. F: 126°. Ziemlich leicht löslich in Äther, leicht in Benzol und siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

N.N'-Di-p-tolyl-C-acetyl-formazan, N.N'-Di-p-tolyl-formazylmethylketon $C_{17}H_{18}ON_4 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!>\!C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf acetessigsaures Kalium in Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, LORENZEN, *B.* **25**, 3546). — Dunkelziegelrote Nadeln. F: 153—154°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und in Äther, leicht in Aceton und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

α-p-Toluolazo-acetessigsäure $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-buttersäure $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 524.

p-Toluolazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester $C_{19}H_{24}O_6N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus der β-Form des Diacetbernsteinsäureesters (Bd. III, S. 841), p-Toluoldiazoniumchloridlösung und Natriumacetat in Alkohol (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3363; vgl. DIMROTH, *B.* **40**, 2408). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin.

α.γ-Bis-p-toluolazo-α.γ-dinitro-propan $C_{17}H_{18}O_4N_6 = [CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)]_2CH_2$. Vgl. hierzu α.γ-Dinitro-α.γ-bis-p-tolylhydrazono-propan $[CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)]_2CH_2$, Bd. XV, S. 518.

N'-Benzolsulfonyl-N-p-tolyl-diimid, p-Toluoldiazophenylsulfon $C_{13}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und Benzolsulfinsäure in wäßr. Lösung (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 313). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 90°.

N-p-Tolyl-diimid-N'-sulfonsäure, p-Toluoldiazosulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$.

a) Labile Form, p-Toluol-syn-diazosulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N \\ \Vert \\ HO_3S\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 79). *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Kaliumsulfit (H., SCH., *B.* **30**, 79). — $KC_7H_7O_3N_2S$. Rotgelbe blättrige Masse. Sehr unbeständig und explosiv. Geht in wäßr. Lösung sehr schnell in das Salz der stabilen Form über.

b) Stabile Form, p-Toluol-anti-diazosulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N \\ \Vert \\ N\cdot SO_3H \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 80). *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem labilen Salz in wäßr. Lösung durch spontane Umlagerung; man erhält die freie Säure aus ihrem Kaliumsalz durch Überführung in das Silbersalz und Zerlegung des letzteren mit Salzsäure (H., SCH., *B.* **30**, 80, 87). — Zerfließliche, unbeständige gelbe Blättchen. F: 112—114°. Leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_7O_3N_2S$. Glänzende Blätter. — $AgC_7H_7O_3N_2S$. Gelbe Blätter (aus Wasser). Zersetzt sich bei 172°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol (s. u.) und 3.3'-Dibrom-4.4'-dimethyl-azobenzol (s. u.) beim Erwärmen von p.p'-Azotoluol in Eisessig mit überschüssigem Brom auf dem Wasserbade; beim Erkalten krystallisiert das 2-Brom-derivat aus; aus der Mutterlauge dieser Verbindung werden durch Wasser das 3-Brom-derivat und das 3.3'-Dibrom-derivat gefällt; man trennt diese durch fraktionierte Krystallisation aus 90—92⁰/₀igem Alkohol, in welchen das 3-Brom-derivat schwerer löslich ist (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1214, 1217, 1219). — Orangegelbe Blättchen. F: 128⁰. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol. — Liefert mit rauchender Schwefelsäure von 14,6⁰/₀ Anhydridgehalt eine Sulfonsäure, welche durch Zinn und Salzsäure in 2-Brom-4-amino-toluol und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) gespalten wird.

Br
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

3.3'-Dibrom-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Gelbe Krystalle. F: 75⁰; leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1219). Wird von Zinn und Salzsäure in 2-Brom-4-amino-toluol umgewandelt (J., R.).

Br Br
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot CH_3$

2-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im Artikel 3-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol. — Goldorange Nadeln (aus Alkohol). F: 139⁰ (korr.) (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1214). — Liefert mit rauchender Schwefelsäure (14,6⁰/₀ Anhydrid) 2'-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) (S. 283) (J., R.).

Br
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium auf 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) in Benzol (MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2713, 2717). — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 149⁰. Löslich in 3,3 Tln. siedendem Benzol.

O_2N NO_2
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot CH_3$

2-Nitro-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_3$, Formel I. *B.* Aus 4-Nitroso-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 339) und Anilin in Eisessiglösung (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3821). — Ponceaurote Blättchen oder Nadeln. F: 71—71,5⁰ (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol, heißem Ligroin, heißem Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit wäßr. Schwefelnatriumlösung das 2-Phenyl-5-methyl-benztriazol-N-oxyd der Formel II (Syst No. 3804) (B., H.).

I. NO_2 / $CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_5$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N(:O)\\N\end{matrix}>N\cdot C_6H_5$

2-Nitro-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p.p'-Azotoluol und der 5-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,43) bei höchstens 30⁰ (JANOVSKY, *M.* **10**, 586). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). Triklin (v. ZEPHAROVICH, *M.* **10**, 586). F: 80⁰ (J.). Wird von Zinn und Salzsäure in p-Toluidin und 3.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) zerlegt (J.).

NO_2
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Auflösen von p.p'-Azotoluol in 3 Tln. kalt gehaltener Salpetersäure (D: 1,51); die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Aceton gewaschen, in welchem sich das Dinitroderivat löst; man verdunstet das Aceton und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um (JANOVSKY, *M.* **9**, 838). — Prismen (aus Eisessig). F: 114⁰; leicht löslich in Chloroform und Äther (J., *M.* **9**, 838). — Liefert mit Zinn und Salzsäure nur 3.4-Diamino-toluol (J., *M.* **10**, 590).

NO_2 NO_2
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot CH_3$

α-[2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-acetessigsäure $C_{11}H_{11}O_5N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-buttersäure $CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 531.

x.x.x-Trinitro-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{11}O_6N_5 = C_{14}H_{11}N_2(NO_2)_3$. Vgl. darüber JANOVSKY, *M.* **9**, 836; *M.* **10**, 591, 593; vgl. indessen auch WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3256.

x.x.x.x-Tetranitro-4.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{10}O_8N_6 = C_{14}H_{10}N_2(NO_2)_4$. Vgl. darüber JANOVSKY, *M.* **9**, 839; vgl. indessen auch WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3256.

4. ***Benzyldiimid*** $C_7H_8N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N:NH$.

Benzolazo-phenylnitromethan $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu [α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin $C_6H_5\cdot C(NO_2):N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 259. — Ähnliche Verbindungen s. auch Bd. XV, S. 260, 479, 487, 488, 489, 505, 530.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzolazo-phenyldinitromethan $C_{13}H_{10}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot C(NO_2)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung $C_{13}H_{10}O_4N_4$, der vielleicht diese Konstitution zukommt s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

3. Verbindungen $C_8H_{10}N_2 = C_8H_9 \cdot N:NH$.

1. *[2-Äthyl-phenyl]-diimid* $C_8H_{10}N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

Bis-[2-äthyl-phenyl]-diimid, 2.2'-Diäthyl-azobenzol $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine Lösung von 50 g 2-Nitro-1-äthylbenzol (Bd. V, S. 358) und 50 g Ätzkali in 200 g Alkohol wird allmählich mit 60 g Zinkstaub versetzt und 5—6 Stdn. gekocht (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 473). — Dunkelrote Nadeln. Tetragonal (GRÜNLING, *B.* **17**, 473; *Z. Kr.* **7**, 583). F: 46,5°; leicht löslich in heißem Alkohol (G. SCH.).

2. *[4-Äthyl-phenyl]-diimid* $C_8H_{10}N_2 = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

2'.4'.6'-Trinitro-4-äthyl-azobenzol $C_{14}H_{11}O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Chromsäure auf 2'.4'.6'-Trinitro-4-äthyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 547) in Eisessig (WILLGERODT, HARTER, *J. pr.* [2] **71**, 414). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 192°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig.

Bis-[4-äthyl-phenyl]-diimid, 4.4'-Diäthyl-azobenzol $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 358) in alkoh. Lösung mit Kali und Zinkstaub (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 475). — Orangerote Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 63° (korr.). Siedet oberhalb 340°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

3. *α-Phenäthyldiimid* $C_8H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot N:NH$.

α-[4-Nitro-benzolazo]-α-nitro-α-phenyl-äthan $C_{14}H_{12}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot C(NO_2)(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ s. S. 55.

4. *[2.3-Dimethyl-phenyl]-diimid* $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:NH$.

Bis-[2.3-dimethyl-phenyl]-diimid, 2.3.2'.3'-Tetramethyl-azobenzol, 3.3'-Azo-o-xylol $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In ein erhitztes Gemisch aus 20 g 3-Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 367), 20 g 32%iger Natronlauge und 100 ccm Alkohol trägt man allmählich 20 g Zinkstaub ein, filtriert nach einer Stunde ab, verdunstet das Filtrat, behandelt den Rückstand mit verd. Salzsäure und krystallisiert das Ungelöste wiederholt aus Alkohol um (NOELTING, STRICKER, *B.* **21**, 3139). — Orangegelbe Nadeln. F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

5. *[3.4-Dimethyl-phenyl]-diimid* $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:NH$.

4'-Nitro-3.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Xylochinol (3.4-Dimethyl-chinol; Bd. VIII, S. 21) und 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468) (BAMBERGER, BLANGEY, *B.* **36**, 1626). Aus asymm. o-Xylidin (Bd. XII, S. 1103) und p-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 257) (BA., BL.). — Orangerote Nadeln. F: 135,5° (korr.).

Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-diimid, 3.4.3'.4'-Tetramethyl-azobenzol, 4.4'-Azo-o-xylol $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-o-xylol (Bd. V, S. 368) in alkoh. Lösung mit der theoretischen Menge Natriumamalgam (NOELTING, STRICKER, *B.* **21**, 3140). Bei der Elektrolyse von 4-Nitro-o-xylol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* **5**, 110). — Rote Nadeln. F: 140—141° (N., ST.; E., K.)[1].

6. *[2.4-Dimethyl-phenyl]-diimid* $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:NH$.

Phenyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-diimid, 4-Benzolazo-m-xylol, 2.4-Dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) und Nitrosobenzol in Eisessiglösung (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 994). Aus asymm. m-Xylidin und Nitrobenzol bei Gegenwart von Ätznatron (JACOBSON, *B.* **28**, 2557). Aus 1 Mol.-Gew. Thionyl-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] gibt BAMBERGER, *B.* **59**, 428 den Schmelzpunkt 158° an.

asymm.-m-xylidin (Bd. XII, S. 1124) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) (M., P., *B.* **31**, 993). Aus m-Xylochinol (2.4-Dimethyl-chinol; Bd. VIII, S. 22) und Phenylhydrazin in siedendem Äther, neben dem Bis-phenylhydrazon des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dions-(4.6) (Bd. XV, S. 203) und (zuweilen) etwas 4.6-Bis-benzolazo-m-xylol (S. 87) (BAMBERGER, REBER, *B.* **40**, 2261, 2268). — Orangerotes Öl. Kp_{50}: 205—215° (J.); D_4^{20}: 1,071 (J.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (J.). — Gibt mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung 2.4-Dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 549) (B., R.; vgl. J.).

4'-Nitro-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Xylochinol (2.4-Dimethyl-chinol; Bd. VIII, S. 22) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468) in wäßr. Lösung (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3656; BA., *B.* **35**, 1424). Aus salzsaurem m-Xylochinol-imid (Bd. VIII, S. 24) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in wäßr. Lösung (BA., *B.* **35**, 3891). Aus m-Xylochinol-methyläther (Bd. VIII, S. 23) und salzsaurem 4-Nitrophenylhydrazin in wäßr. Lösung (BA., *B.* **40**, 1932). Aus m-Xylochinol-äthyläther (Bd. VIII, S. 23) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in wäßr. Lösung (BA., *B.* **40**, 1913, 1923). Aus m-Xylochinol-äthyläther-imid (Bd. VIII, S. 24) und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in wäßr. Lösung (BA., *B.* **40**, 1923). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 128,5—129,5° (korr.) (BA., *B.* **35**, 3891). Leicht löslich in Benzol, heißem Aceton und heißem Ligroin; löslich in ca. 500 Tln. kaltem Alkohol, in ca. 40 Tln. heißem Alkohol (BA., *B.* **33**, 3656).

CH3
CH3·⟨⟩·N:N·⟨⟩·NO2

2'.4'-Dinitro-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-2.4-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 549) durch Chromsäure in kaltem Eisessig (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] **60**, 112). — Rote Nädelchen (aus Eisessig). F: 204°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol.

2'.4'.6'-Trinitro-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{11}O_6N_5 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2'.4'.6'-Trinitro-2.4-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 549) durch Chromsäure in kaltem Eisessig (W., K., *J. pr.* [2] **60**, 108). — Rötliche Blätter. F: 215—216°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

p-Tolyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-diimid, 4-p-Toluolazo-m-xylol, 2.4.4'-Trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Thionyl-asymm.-m-xylidin (Bd. XII, S. 1124) und p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15) (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 994). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 62°.

CH3
CH3·⟨⟩·N:N·⟨⟩·CH3

Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-diimid, 2.4.2'.4'-Tetramethyl-azobenzol, 4.4'-Azo-m-xylol $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt allmählich 25—30 g Zinkstaub in ein erhitztes Gemisch aus 25 g 4-Nitro-m-xylol (Bd. V, S. 378), 15 g 32%iger Natronlauge und 300 ccm Alkohol ein (NOELTING, STRICKER, *B.* **21**, 3141; vgl. SCHULTZ, *B.* **17**, 476). Bei der Reduktion von 4-Nitro-m-xylol mit Natriumamalgam (WERIGO, *Z.* **1865**, 312). Bei der Oxydation von asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) mit alkal. Kaliumferricyanidlösung (SSAMONOW, Ж. **14**, 327; vgl. TARASSENKO, *Z. Kr.* **22**, 77). Aus asymm. m-Xylidin durch Diazotierung in salzsaurer Lösung und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 128). Durch Erhitzen von β-[2.4-Dimethyl-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 29) mit einem Gemisch von absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **40**, 1913). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (T.; vgl. ARMASCHEWSKI, Ж. **19**, 120; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 68). F: 125—126° (V., M.), 126° (SCH.), 128° (SS.), 129° (N., STR.; B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem (SCH.).

CH3 CH3
CH3·⟨⟩·N:N·⟨⟩·CH3

[2.4-Dimethyl-benzolazo]-formaldoxim $C_9H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus asymm. m-Xylol-diazoniumacetat, Malonsäure und salpetriger Säure (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 381). — Rotgelbe Nädelchen (aus Benzol + Gasolin). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[2.4-dimethyl-phenyl]-formazylbenzol $C_{21}H_{20}N_4 = \frac{(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $\frac{(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N}{C_6H_5\cdot N:N}{>}C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Einw. von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) auf Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) in alkal. Lösung (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). — F: 137° (W., ST.).

[2.4-Dimethyl-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_9H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus m-Xylochinol (2.4-Dimethyl-chinol; Bd. VIII, S. 22) und salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, BRADY,

B. **33**, 3657; BA., *B.* **35**, 1424). Aus m-Xylochinol-äthyläther (Bd. VIII, S. 23) und salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung (BA., *B.* **40**, 1912). — Orangerote Blättchen. F: 135° bis 136° (Zers.) (BA., *B.* **40**, 1913). Sehr leicht löslich in Aceton und siedendem Alkohol, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroin (BA., BR.).

[2.4-Dimethyl-benzolazo]-malonsäure-dimethylester $C_{13}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 551.

[2.4-Dimethyl-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N.CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 551.

α-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{18}O_3N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2.4-dimethyl-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 551.

[6-Brom-2.4-dimethyl-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 5-Brom-m-xylol-diazocyanid-(4) $C_9H_8N_3Br = (CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, 5-Brom-m-xylol-syn-diazocyanid-(4) $C_9H_8N_3Br = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N\\ NC\cdot N\end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2545). *B.* Durch Diazotierung von 5-Brom-4-amino-m-xylol (Bd. XII, S. 1125) und Zusatz von Cyankaliumlösung zur so erhaltenen Diazoniumsalzlösung (H., D., *B.* **30**, 2545). — F: 49—50°.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, 5-Brom-m-xylol-anti-diazocyanid-(4) $C_9H_8N_3Br = \begin{matrix}(CH_3)_2C_6H_2Br\cdot N\\ N\cdot CN\end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2545). *B.* Durch freiwillige Isomerisation der niedrigerschmelzenden Form (H., D., *B.* **30**, 2545). — F: 64—65°.

7. ***[3.5-Dimethyl-phenyl]-diimid*** $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:NH$.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-[3.5-dimethyl-phenyl]-diimid, 2.4.3′.5′-Tetramethyl-azobenzol, 4.5′-Azo-m-xylol $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2′-Amino-2.4.3′.5′-tetramethyl-azobenzol (Syst. No. 2174) durch Diazotierung und Kochen der alkoh. Lösung des Diazoniumsalzes (Syst. No. 2204) mit Zinkstaub (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 543), oder Behandlung der alkoh. Lösung des Diazoniumsalzes mit Zinnchlorür und Erwärmen der so entstehenden Verbindung $C_{16}H_{18}N_4$ (Syst. No. 4021) mit frisch gefälltem Silberoxyd und Alkohol (Z., J.). — Hellrote Blätter oder Nadeln (aus Alkohol). F: 46—47°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Bis-[3.5-dimethyl-phenyl]-diimid, 3.5.3′.5′-Tetramethyl-azobenzol, 5.5′-Azo-m-xylol $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 10 g Zinkstaub in ein erhitztes Gemisch aus 10 g 5-Nitro-m-xylol (Bd. V, S. 378), 10 g 32%iger Natronlauge und 60 ccm Alkohol (NOELTING, STRICKER, *B.* **21**, 3142). — Orangefarbene Nadeln. F: 136—137°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2′-Azido-2.4.3′.5′-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{17}N_5$, Formel I. *B.* Man diazotiert 2′-Amino-2.4.3′.5′-tetramethyl-azobenzol (Syst. No. 2174), stellt auf üblichem Wege das Diazoniumperbromid dar und behandelt dieses bei Gegenwart von viel Äther mit alkoh. Ammoniak (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 542). — Rote Nadeln (aus Ligroin); F: 77°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther. Verpufft bei raschem Erhitzen oder beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure, dabei in Stickstoff und 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dimethyl-benztriazol (Formel II) (Syst. No. 3805) zerfallend.

8. ***[2.5-Dimethyl-phenyl]-diimid*** $C_8H_{10}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:NH$.

5′-Chlor-2′-nitro-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5′-Chlor-2′-nitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 552) durch Chromsäure in Eisessiglösung (WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] **71**, 408). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 132°. Löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2'.4'-Dinitro-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'.4'-Dinitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 552) bei Einw. von Chromsäure in Eisessiglösung (W., L., *J. pr.* [2] **71**, 406). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 157°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien.

2'.4'.6'-Trinitro-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{11}O_6N_5 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus 2'.4'.6'-Trinitro-2.5-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 553) mit Chromsäure in Eisessig (W., L., *J. pr.* [2] **71**, 403). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 172°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton.

Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-diimid, 2.5.2'.5'-Tetramethyl-azobenzol, 2.2'-Azo-p-xylol $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 16—20 g Zinkstaub in ein warmes Gemisch aus 20 g 2-Nitro-p-xylol (Bd. V, S. 387), 16 g 32%iger Natronlauge und 200 ccm Alkohol (NOELTING, STRICKER, *B.* **21**, 3143). — Gelbe Nadeln. F: 119°.

4. Verbindungen $C_9H_{12}N_2 = C_9H_{11}\cdot N:NH$.

1. *[4-Isopropyl-phenyl]-diimid* $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

Bis-[4-isopropyl-phenyl]-diimid, 4.4'-Diisopropyl-azobenzol, p.p'-Azocumol $C_{18}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert Cumol (Bd. V, S. 393) in der Kälte mit Salpeterschwefelsäure und behandelt das hierbei entstehende Gemisch von viel p- und wenig o-Nitrocumol (vgl. CONSTAM, GOLDSCHMIDT, *B.* **21**, 1157) in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (POSPJECHOW, Ж. **18**, 52). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 107,5° (P.). 100 Tle. Alkohol (D^{17}: 0,796) lösen bei 19° 1,7486 und bei 19,2° 2,0456 Tle.; 100 Tle. Äther lösen bei 16,4° 28,9932 Tle. und bei 15,2° 19,6612 Tle. (P.).

N-Phenyl-N'-[4-isopropyl-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-isopropyl-phenyl]-formazylbenzol $C_{22}H_{22}N_4 = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{C_6H_5\cdot N:N}{>}C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem Cumidin mit Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) in alkal. Lösung (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). — F: 173—174° (W., ST.).

2. *[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-diimid* $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:NH$.

γ-[2.4.5-Trimethyl-benzolazo]-γ-nitro-α-propylen $C_{12}H_{15}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu [α-Nitro-allyliden]-2.4.5-trimethyl-phenylhydrazin $(CH_3)_3C_6H_2\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 556.

Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-diimid, 5-Benzolazo-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thionylpseudocumidin (Bd. XII, S. 1157) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) in Benzollösung (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 994). — Rotes Öl.

5'-Chlor-2'-nitro-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 48-stdg. Stehen von 1 g 5'-Chlor-2'-nitro-2.4.5-trimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 555) und 1 g Chromsäure in 40 ccm Eisessig (WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] **71**, 396). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 178°.

2'.4'-Dinitro-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3,2 g 2'.4'-Dinitro-2.4.5-trimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 555) und 3 g Chromsäure in 100 ccm Eisessig (W., H., *J. pr.* [2] **71**, 391). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 177—178°.

2'.4'.6'-Trinitro-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_6N_5 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen von 3,6 g 2'.4'.6'-Trinitro-2.4.5-trimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 555) mit 3,6 g Chromsäure in 80 ccm kaltem Eisessig (W., H., *J. pr.* [2] **71**, 388). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 168°. Sehr leicht löslich in siedendem Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

p - Tolyl - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - diimid, 5 - p - Toluolazo - pseudocumol, 2.4.5.4'-Tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thionylpseudocumidin (Bd. XII, S. 1157) und p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15) (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 994). — Gelbe Nadeln. F: 58°.

Bis - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - diimid, 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl - azobenzol, 5.5'- Azo - pseudocumol $C_{18}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-pseudocumol (Bd. V, S. 404) durch Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Alkalilauge oder durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (POSPJECHOW, Ж. **19**, 114, 116). Beim Behandeln einer Lösung von Pseudocumidinsulfat (Bd. XII, S. 1150) mit alkal. Kaliumferricyanidlösung (P.). Beim Hinzufügen einer 20%igen Natriumhypobromitlösung zu einer Lösung von Pseudocumidin in Chloroform (MEIGEN, NOTTEBOHM, *B.* **39**, 745). Aus Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 128). Beim Behandeln der Pseudocumoldiazoniumsalze mit Cuprohaloiden (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2555). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 171—172° (H., BL.), 172° (V., MEY.), 173—174° (P.; MEI., N.). 100 Tle. Alkohol (D^{17}: 0,796) lösen bei 14,5° 0,3825 Tle.; 100 Tle. Äther lösen bei 14,5° 2,474 Tle.; 100 Tle. Benzol lösen bei 15° 3,745 Tle.; sehr schwer löslich in kaltem Eisessig; löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (P.).

[2.4.5-Trimethyl-benzolazo]-ameisensäure-nitril, Pseudocumol-diazocyanid-(5) $C_{10}H_{11}N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot CN$. *B.* Aus Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) und überschüssiger Cyankaliumlösung bei —12° bis —15° (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2544; H., *B.* **31**, 636). — Dunkelrote Krystalle. F: 38—39° (H., D.; H., *B.* **31**, 636). Die alkoh. Lösung ist gelbrot und nicht leitend; die wäßr. Lösung dagegen ist farblos und zeigt starkes elektrisches Leitvermögen (infolge Umlagerung von Diazocyanid in Diazoniumcyanid) (H., *B.* **33**, 2174). — Pseudocumol-diazocyanid-(5) entwickelt mit Kupferpulver in alkoh. Lösung Stickstoff (H., D.). Liefert mit freiem β-Naphthol Pseudocumol-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 168) (H., D.). Gibt beim Eintragen in eine alkoh. Lösung von Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) ein bei 84° schmelzendes P s e u d o c u m o l - d i a z o p h e n y l s u l f o n $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (H., *B.* **31**, 638, 639).

Pseudocumol-diazoniumcyanid-(5) $C_{10}H_{11}N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N(CN):N$. — V e r b i n d u n g mit S i l b e r c y a n i d $C_{10}H_{11}N_3 + AgCN$ s. bei 5-Diazo-pseudocumol, Syst. No. 2193a.

[2.4.5 - Trimethyl - benzolazo] - cyanessigsäure $C_{12}H_{13}O_2N_3 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-mononitril-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] $(CH_3)_3 C_6H_2 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 557.

N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-diimid-N'-sulfonsäure, Pseudocumol-diazosulfonsäure-(5) $C_9H_{12}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Zusammengießen einer Lösung von Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) und einer gesättigten Natriumsulfitlösung (HALLER, *B.* **18**, 90). — $NaC_9H_{11}O_3N_2S + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

3. ***[2.3.5-Trimethyl-phenyl]-diimid*** $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:NH$.

6 - Azido - 2.3.5.2'.4'.5' - hexamethyl - azobenzol $C_{18}H_{21}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 6-Amino-2.3.5.2'.4'.5'-hexamethyl-azobenzol (Syst. No. 2175) in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure mit nitrosen Gasen, fällt mit Bromwasser aus dem entstandenen Diazoniumsalz das Diazoniumperbromid (Syst. No. 2204) und behandelt dieses in Gegenwart von Äther mit alkoholischem Ammoniak (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 546). — Rote Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 90—91° unter Zersetzung. Verpufft bei raschem Erhitzen oder beim Zusammenbringen mit konzentrierter Schwefelsäure.

4. ***[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-diimid*** $C_9H_{12}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:NH$.

Bis - [2.4.6 - trimethyl - phenyl] - diimid, 2.4.6.2'.4'.6'-Hexamethyl-azobenzol, Azomesitylen $C_{18}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 g salzsaurem Mesidin (Bd. XII, S. 1160) in Wasser allmählich mit einer Lösung von 10 g Ätzkali und 40—50 g Kaliumferricyanid in Wasser (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 477). Man diazotiert salzsaures Mesidin und läßt die Lösung des entstandenen Mesitylendiazoniumchlorids in ammoniakalische Kupferoxydullösung einfließen (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 129). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (korr.) (G. SCH.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (G. SCH.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5. Verbindungen $C_{10}H_{14}N_2 = C_{10}H_{13} \cdot N:NH$.

1. *[2-Methyl-5-isopropyl-phenyl]-diimid* $C_{10}H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:NH$.

Bis-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-diimid, 2.2'-Dimethyl-5.5'-diisopropyl-azobenzol, 2.2'-Azo-p-cymol[1] $C_{20}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-cymol (Bd. V, S. 424) mit Natriumamalgam (WERIGO, *Z.* **1864**, 723; SCHUMOW, Ж. **19**, 119; *B.* **20** Ref., 218). — Kirschrote Tafeln. Rhombisch-bipyramidal (TUTKOWSKI, Ж. **19**, 120; Z. *Kr.* **15**, 557; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 69). F: 86° (W.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, weniger in Alkohol (SCH.).

[Formel: CH_3, CH_3 / $\cdot N:N \cdot$ / $CH(CH_3)_2$, $CH(CH_3)_2$]

2. *[5-Methyl-2-isopropyl-phenyl]-diimid* $C_{10}H_{14}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:NH$.

4.2'.4'-Trinitro-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 g 2'.4'-Dinitro-4-hydroxylamino-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol (Syst. No. 2188) beim Aufkochen mit 28 ccm Eisessig und 2 ccm Salpetersäure (D: 1,4) (BORSCHE, *A.* **357**, 190). — Rote Nadeln (aus Aceton). F: 198°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol.

[Formel: $(CH_3)_2CH$, NO_2 / $O_2N \cdot$ $\cdot N:N \cdot$ $\cdot NO_2$ / CH_3]

2. Verbindungen $C_nH_{2n-8}N_2 = C_nH_{2n-9} \cdot N:NH$.

Verbindungen $C_8H_8N_2 = C_8H_7 \cdot N:NH$.

1. *[3-Vinyl-phenyl]-diimid* $C_8H_8N_2 = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

Bis-[3-vinyl-phenyl]-diimid, 3.3'-Divinyl-azobenzol, m.m'-Azostyrol $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch alkal. Reduktion von 3-Nitro-styrol (Bd. V, S. 478) (KOMPPA, *B.* **26** Ref., 677). — Rote Nadeln. F: 38—39°. — Geht durch saure Reduktion in 2.2'-Divinyl-benzidin (Bd. XIII, S. 270) über.

[Formel: $CH:CH_2$, $CH:CH_2$ / $\cdot N:N \cdot$]

2. *[x-Vinyl-phenyl]-diimid* $C_8H_8N_2 = CH_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

x.x'-Bis-[β.β-dichlor-vinyl]-azobenzol $C_{16}H_{10}N_2Cl_4 = CCl_2:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CCl_2$. *B.* Bei der Reduktion von ω.ω-Dichlor-x-nitro-styrol (Bd. V, S. 480) mit Zink und Essigsäure (DINESMANN, *C. r.* **141**, 202). — Rötliche Blättchen. F: 146—147°.

3. *[α-Phenyl-vinyl]-diimid* $C_8H_8N_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot N:NH$.

Phenyl-[α-phenyl-vinyl]-diimid(?), α-Benzolazo-styrol(?) $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_5$(?). So formuliert von BENDER, *B.* **20**, 2752; BUSCH, DIETZ, *B.* **47** [1914], 3279; BUSCH, Privatmitteilung [1931]. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (BODFORSS, *B.* **52** [1919], 1763, 1772). — *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin unter Eiskühlung (HESS, *A.* **232**, 234). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, sehr leicht in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigester (H.). Wird von alkoh. Salzsäure zerlegt in Anilin, 1.3.6-Triphenyl-pyridazindihydrid $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot N:C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot C:CH \cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 3488) und eine Verbindung $C_{22}H_{17}N_3$ (s. u.) (CULMANN, *A.* **258**, 237; vgl. BODFORSS, *B.* **52**, 1768). 1.3.6-Triphenyl-pyridazindihydrid entsteht auch beim Lösen des α-Benzolazo-styrols (?) in heißem Eisessig oder längerem Erhitzen mit Alkohol im Druckrohr auf 100° (FREER, *Am.* **21**, 57; vgl. Bo., *B.* **52**, 1768).

Verbindung $C_{22}H_{17}N_3$. *B.* Entsteht neben Anilin und 1.3.6-Triphenyl-pyridazindihydrid (Syst. No. 3488) beim Übergießen von 1 Tl. α-Benzolazo-styrol (?) (s. o.) mit 5 Tln. stark abgekühlter, gesättigter alkoholischer Salzsäure; man gießt nach 10 Minuten in Eiswasser und läßt die abfiltrierte Lösung stehen, wobei das Hydrochlorid auskrystallisiert (CULMANN, *A.* **258**, 237, 240). — Orangegelb, amorph. — $C_{22}H_{17}N_3 + HCl$. Weiße Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Cymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 420.

α-**[4-Brom-benzolazo]-styrol** $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_5 \cdot C(:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. Die von FREER, *B.* **30**, 737; *Am.* **21**, 16, 17, 36 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von BUSCH, DIETZ, *B.* **47**, 3290 als Peroxyd des Acetophenon-[4-brom-phenylhydrazons] $C_{14}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5 \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ erkannt worden und in Bd. XV, S. 437 angeordnet.
$\llcorner\!\!-O_2-\!\!\lrcorner$

3. Verbindungen $C_nH_{2n-12}N_2 = C_nH_{2n-13} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_{10}H_8N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:NH$.

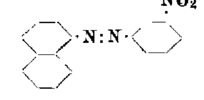
1. ***α-Naphthyldiimid*** $C_{10}H_8N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:NH$.

α-**Naphthalinazo-nitromethan** $C_{11}H_9O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot CH_2 \cdot NO_2$. Vgl. hierzu Nitromethylen-*α*-naphthylhydrazin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:CH \cdot NO_2$, Bd. XV, S. 564.

α-**[*α*-Naphthalinazo]-*α*-nitro-äthan** $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot CH(NO_2) \cdot CH_3$. Vgl. hierzu [*α*-Nitro-äthyliden]-*α*-naphthylhydrazin $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot N:C(NO_2) \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 564.

Phenyl-*α*-naphthyl-diimid, 1-Benzolazo-naphthalin, Benzol-azo-*α*-naphthalin $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufkochen einer Lösung von 1 Tl. 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) in 50 Tln. Alkohol und 4 Tln. H_2SO_4 mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (NIETZKI, ZEHNTNER, *B.* **26**, 143). Aus 1 Mol.-Gew. Thionyl-*α*-naphthylamin (Bd. XII, S. 1254) und 2 Mol.-Gew. Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 995). Durch Kochen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) oder Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 739) mit Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) und Natriumdisulfitlösung und Behandlung des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit Natronlauge (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 20, 22). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F: 63,5° (NIE., Z.); 69° (B., S.); 70° (M., P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol (NIE., Z.)

[3-Nitro-benzol]-azo-*α*-naphthalin $C_{16}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180), gelöst in Eisessig und Alkohol, und Natriumnitrit (MELDOLA, HANES, *Chem. N.* **69**, 308). — Tiefrote Prismen (aus Benzol). F: 127° bis 128°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

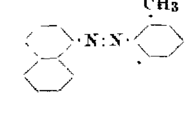


[2.4-Dinitro-benzol]-azo-*α*-naphthalin $C_{16}H_{10}O_4N_4 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Aufkochen von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N'-*α*-naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 562) in eisessigsaurer Lösung mit Chromsäure (WILLGERODT, SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 186). — Rotbraune Nädelchen. F: 190°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig.

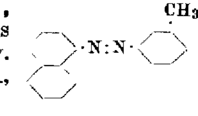
[2.4.6-Trinitro-benzol]-azo-*α*-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_5 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Aufkochen von N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N'-*α*-naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 562) in einer eisessigsauren Lösung von Chromsäure (W., SCH., *J. pr.* [2] **43**, 181). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 226° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Benzol und Alkohol.

o-Tolyl-*α*-naphthyl-diimid, 1-o-Toluolazo-naphthalin, o-Toluol-azo-*α*-naphthalin $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) durch Natriumnitrit und Schwefelsäure in alkoh. Lösung (NIETZKI, ZEHNTNER, *B.* **26**, 145). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 52°. — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium N-o-Tolyl-N'-*α*-naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 562).

m-Tolyl-*α*-naphthyl-diimid, 1-m-Toluolazo-naphthalin, m-Toluol-azo-*α*-naphthalin $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Thionyl-*α*-naphthylamin (Bd. XII, S. 1254) und 2 Mol.-Gew. m-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 14) in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 995). — Rotgelbe Blättchen. F: 43—44°.



Di-*α*-naphthyl-diimid, 1.1'-Azonaphthalin, *α.α'*-Azonaphthalin $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt eine Lösung von *α*-Naphthalindiazoniumchlorid unter Kühlung in eine alkal. Kaliumsulfitlösung fließen und läßt das erhaltene *α*-naphthalindiazosulfonsaure Kalium (S. 80) einige Tage im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur stehen (HANTZSCH, SCHMIEDEL,



B. **30,** 81). Man läßt eine Lösung von α-Naphthalindiazoniumchlorid nach Zusatz von Natriumacetat in eine Lösung von Natriumsulfit laufen und leitet dann Schwefeldioxyd in die Lösung (LANGE, D. R. P. 78225; *Frdl.* **4,** 1016). Entsteht aus α-Naphthalindiazoniumchlorid durch Einw. von Cupro-natrium-thiosulfat (BÖRNSTEIN, *B.* **34,** 3968). Man versetzt ein noch warmes Gemisch aus 1 Tl. 4-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180), 100 Tln. 95%igem Alkohol und 5 Tln. konz. Schwefelsäure mit einer konz. Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit, kocht einige Stunden und fällt dann mit Wasser; der Niederschlag wird in heißem Anilin gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt (NIETZKI, GOLL, *B.* **18,** 298, 3252). — Alizarinrote, grünlich schimmernde Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 190° und sublimiert schon unterhalb dieser Temperatur in dünnen gelben Blättchen, die beim Reiben zinnoberrot werden; schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Amylalkohol, sehr leicht in Benzol; unzersetzt löslich mit blauer Farbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure (N., G., *B.* **18,** 299); die Lösung fluoresciert bei 180° ziegelrot (N., G., *B.* **18,** 3253). — Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge oder durch alkoh. Schwefelammonium in *α.α'*-Hydrazonaphthalin (Bd. XV, S. 562) übergeführt (N., G., *B.* **18,** 3253). Gibt in heißem Eisessig mit salzsaurer Zinnchlorürlösung Naphthidin (Bd. XIII, S. 289) (N., G., *B.* **18,** 3254).

α-Naphthalinazoformaldoxim $C_{11}H_9ON_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumsalz und Malonsäure bei Gegenwart von salpetriger Säure (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71,** 378). — Rotbraune Nadeln (aus verdünnter benzolischer Lösung). Erweicht oberhalb 140° und schmilzt bei 151—152° unter Schäumen. Sehr leicht löslich in warmem Äther, Alkohol und Benzol.

N^h-Phenyl-N^a-α-naphthyl-C-phenyl-formazan, h-Phenyl-a-α-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und Benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 134) in gekühlter alkoholischer Kalilauge (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33,** 751). — Dunkelviolette, grün schimmernde Nadeln (aus Benzol). F: 173°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Eisessig neben Anilin das Phenylnaphthotriazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3816).

N^a-Phenyl-N^h-α-naphthyl-C-phenyl-formazan, a-Phenyl-h-α-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N \\ C_{10}H_7\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_5$ s. S. 18.

α-Naphthalinazoameisensäure-nitril, α-Naphthalindiazocyanid $C_{11}H_7N_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, α-Naphthalin-syn-diazocyanid $C_{11}H_7N_3 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N \\ \| \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30,** 2545). *B.* Man befreit α-Naphthalindiazoniumchloridlösung durch Zusatz von Soda von dem größten Teil der überschüssigen Salzsäure, filtriert und versetzt die Lösung bei —10° solange mit Cyankaliumlösung, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert (H., D.). — F: 57—58°. Ist nach eintägigem Stehen bereits vollständig in die höherschmelzende Form übergegangen.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, α-Naphthalin-anti-diazocyanid $C_{11}H_7N_3 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N \\ \| \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30,** 2545). *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form bei eintägigem Stehen (H., D.). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

α-[α(?)-Naphthalinazo]-2.4-dinitro-phenylessigsäure-methylester $C_{19}H_{14}O_6N_4 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. Vgl. hierzu 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-α(?)-naphthylhydrazon $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 567.

α-Naphthalinazo-cyanessigsäure $C_{13}H_9O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-mononitril-α-naphthylhydrazon $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 567.

N.N'-Di-α-naphthyl-C-acetyl-formazan, N.N'-Di-α-naphthyl-formazylmethylketon $C_{23}H_{18}ON_4 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N:N \\ C_{10}H\ \cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>C\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von α-Naphthalindiazoniumchlorid auf acetessigsaures Kalium bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, LORENZEN,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.

B. **25**, 3547). — Schwarzgrüne cantharidenglänzende Nadeln. F: 174,5—175°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Benzol, sehr leicht in kaltem Chloroform.

α-[*α*-**Naphthalinazo]-acetessigsäure-äthylester** $C_{15}H_{16}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu *β*-Oxo-*α*-[*α*-naphthylhydrazono]-buttersäure-äthylester $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 567.

N′-Benzolsulfonyl-N-*α*-naphthyl-diimid, *α*-Naphthalindiazophenylsulfon $C_{16}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus *α*-Naphthalindiazoniumsalz und Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 315). — Goldschimmernde Blättchen (aus Äther). F: 95°.

N-*α*-Naphthyl-diimid-N′-sulfonsäure, *α*-Naphthalindiazosulfonsäure $C_{10}H_8O_3N_2S = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von *α*-Naphthalindiazoniumchloridlösung in gekühlte alkalische Kaliumsulfitlösung (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 80). — $KC_{10}H_7O_3N_2S$. Dunkelorange. Sehr unbeständig. Beim Stehen im Exsiccator wie auch beim Behandeln mit Wasser oder Alkalien entsteht *α.α′*-Azonaphthalin (S. 78).

2. ***β*-Naphthyldiimid** $C_{10}H_8N_2 = C_{10}H_7\cdot N:NH$.

α-[*β*-**Naphthalinazo]-*α*-nitro-äthan** $C_{12}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [*α*-Nitro-äthyliden]-*β*-naphthylhydrazin $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 571.

α-[*β*-**Naphthalinazo]-*α*-brom-*α*-nitro-äthan** $C_{12}H_{10}O_2N_3Br = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_3$ s. S. 81.

α-[*β*-**Naphthalinazo]-*α*-nitroso-*α*-nitro-äthan** $C_{12}H_{10}O_3N_4 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CH_3$ s. S. 81.

[2.4-Dinitro-benzol]-azo-*β*-naphthalin $C_{16}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-N′-*β*-naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 569) in Eisessig mit Chromsäure (WILLGERODT, SCHULZ, *J. pr.* [2] **43**, 186). — Gelbbraune Nädelchen. F: 178°.

[2.4.6-Trinitro-benzol]-azo-*β*-naphthalin $C_{16}H_9O_6N_5 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Bei der Oxydation von N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-N′-*β*-naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 569) mit Chromsäure in Eisessig (W., SCH., *J. pr.* [2] **43**, 182). — Mattrote Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 205° unter Zersetzung.

***α*-Naphthyl-*β*-naphthyl-diimid, 1.2′-Azonaphthalin, *α.β′*-Azonaphthalin** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-*β*-Naphthalinazo-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) in Alkohol mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure in der Wärme (NIETZKI, GÖTTIG, *B.* **20**, 612). — Dunkelbraune stahlblauschimmernde Blättchen (aus Eisessig). F: 136°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Di-*β*-naphthyl-diimid, 2.2′-Azonaphthalin, *β.β′*-Azonaphthalin $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 555) mit Zinkstaub und Natronlauge (MEISENHEIMER, WITTE, *B.* **36**, 4158). Aus *β.β′*-Hydrazonaphthalin (Bd. XV, S. 569) durch Oxydation an der Luft (M., W., *B.* **36**, 4161). Bei kurzem Kochen einer alkoh. Lösung des *β.β′*-Azoxynaphthalins (Syst. No. 2210) mit Zinkstaub und etwas verd. Natronlauge (M., W., *B.* **36**, 4163). Man trägt *β*-Naphthalindiazoniumchloridlösung unter Kühlung in gekühlte alkalische Kaliumsulfitlösung ein und überläßt den ausgefallenen Niederschlag [nicht näher beschriebenes Kaliumsalz der *β*-Naphthalindiazosulfonsäure] sich selbst (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 82). Man läßt eine Lösung von *β*-Naphthalindiazoniumchlorid nach Zusatz von Natriumacetat in eine Lösung von Natriumsulfit einlaufen und leitet dann Schwefeldioxyd in die Lösung (LANGE, D. R. P. 78225; *Frdl.* **4**, 1016). — Rote goldglänzende Blätter (aus Benzol). Dunkelrote Prismen (aus Chloroform). F: 208° (M., W.), 204° (H., SCHMIE.). Sublimiert gegen 210° in hellgelben Nadeln und rötlichgelben Schuppen (H., SCHMIE.). Ziemlich löslich in warmem Benzol und Chloroform, sehr wenig in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (M., W.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig 2.2′-Diamino-dinaphthyl-(1.1′) (Bd. XIII, S. 289) (M., W.; vgl. H., SCHMIE.). Dieselbe Verbindung entsteht

auch beim Erhitzen von 2.2'-Azonaphthalin mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 411). Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge wird β.β'-Hydrazonaphthalin erhalten (M., W.).

β-**Naphthalinazoformaldoxim** $C_{11}H_9ON_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumsalz und Malonsäure bei Gegenwart von salpetriger Säure (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 379). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol.

α-[β-**Naphthalinazo**]-α-**brom**-α-**nitro-äthan** $C_{12}H_{10}O_2N_3Br = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CBr(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Man tröpfelt 1 g Brom in eine warme Lösung von 1 g [α-Nitro-äthyliden]-β-naphthylhydrazin (Bd. XV, S. 571) in 100 g absol. Alkohol (ODDO, AMPOLA, *G.* **23 I**, 260). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). Unlöslich in Alkalien.

α-[β-**Naphthalinazo**]-α-**nitroso**-α-**nitro-äthan** $C_{12}H_{10}O_3N_4 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C(NO)(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus [α-Nitro-äthyliden]-β-naphthylhydrazin (Bd. XV, S. 571) mit Natriumnitrit und Salzsäure (O., A., *G.* **23 I**, 259). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 141° (Zers.).

N^h-Phenyl-N^a-β-naphthyl-C-phenyl-formazan, h-Phenyl-a-β-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N:N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 134) und β-Naphthalindiazoniumsalz in Gegenwart von Alkali (FICHTER, FRÖHLICH, *C.* **1903 II**, 426). — Dunkle, grün schimmernde Nadeln. F: 172°.

N^a-Phenyl-N^h-β-naphthyl-C-phenyl-formazan, a-Phenyl-h-β-naphthyl-formazylbenzol[1]) $C_{23}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N:N \\ C_{10}H_7\cdot NH\cdot N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ s. S. 18.

β-**Naphthalinazoameisensäure-amid** $C_{11}H_9ON_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man löst 5 g 1-β-Naphthyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 572) in heißem Eisessig, fällt durch Eis und oxydiert mit konz. Permanganatlösung bei 5° (THIELE, *B.* **28**, 2600). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 137—138° (TH.), 139° (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **76**, 460). Schwer löslich in Wasser (TH.). — Liefert bei der Einw. von alkal. Natriumhypochloritlösung 2-Azidonaphthalin (Bd. V, S. 565) (D.).

β-**Naphthalinazoameisensäure-nitril, β-Naphthalindiazocyanid** $C_{11}H_7N_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, β-Naphthalin-syn-diazocyanid $C_{11}H_7N_3 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N \\ \| \\ NC\cdot N \end{matrix}$ (vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2546). *B.* Man befreit β-Naphthalindiazoniumchloridlösung durch Zusatz von Soda von dem größten Teil der überschüssigen Salzsäure, filtriert und versetzt die Lösung bei —10° solange mit Cyankaliumlösung, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer reagiert (H., D.). — Gelb. F: 51—52°. Isomerisiert sich schon beim Stehen sehr rasch zur höherschmelzenden Form.

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, β-Naphthalin-anti-diazocyanid $C_{11}H_7N_3 = \begin{matrix} C_{10}H_7\cdot N \\ \| \\ N\cdot CN \end{matrix}$ (vgl. H., D., *B.* **30**, 2546). *B.* Aus der niedrigerschmelzenden Form bei mehrstündigem Stehen (H., D.). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

β-**Naphthalinazoameisensäure-[N.N'-diphenyl-amidin]** $C_{23}H_{18}N_4 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von N''-β-Naphthylamino-N.N'-diphenylguanidin (Bd. XV, S. 573) in Alkohol mit Quecksilberoxyd (BUSCH, *J. pr.* [2] **74**, 544). — Dunkelviolette Prismen (aus Benzol + Gasolin). F: 172°. Löslich in Alkohol mit roter, in Benzol mit bräunlichroter, in konz. Schwefelsäure mit grüner, mißfarbig werdender Farbe.

β-**Naphthalinazo-cyanessigsäure** $C_{13}H_9O_2N_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-mononitril-β-naphthylhydrazon $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 575.

α-[β-**Naphthalinazo**]-**acetessigsäure** $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[β-naphthylhydrazono]-buttersäure $C_{10}H_7\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 575.

β-**Naphthalinazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester** $C_{22}H_{24}O_6N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man läßt 55 ccm einer 2%igen β-Naphthalindiazoniumchloridlösung zu einer Lösung von 2 g Diacetbernsteinsäure-diäthylester

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

(Bd. III, S. 840) in 75 ccm Alkohol fließen und fügt zur Bindung der Salzsäure Natriumacetat hinzu (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3366). — Rötlichgelbe Krystalle. F: 108°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

N'-Brom-N-β-naphthyl-diimid, β-Naphthalindiazobromid $C_{10}H_7N_2Br = C_{10}H_7\cdot N:NBr$. — Verbindung mit Kupferbromür $C_{10}H_7N_2Br + 2CuBr$ s. bei β-Diazo-naphthalin, Syst. No. 2196.

N'-Benzolsulfonyl-N-β-naphthyl-diimid, β-Naphthalindiazophenylsulfon $C_{16}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zersetzung des benzolthiosulfonsauren β-Naphthalindiazoniumhydroxyds (Syst. No. 2196) (DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 270). — Gelbbraune Krystalle (aus Äther + Ligroin). Zersetzt sich bei 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger löslich in Ligroin.

2-Benzolazo-1-chlor-naphthalin $C_{16}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von 1.1-Dichlor-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2) (Bd. VII, S. 386) mit Phenylhydrazin (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 3542). — Rötliche Nadeln (aus Benzin). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

2. [1-Methyl-naphthyl-(2)]-diimid $C_{11}H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot N:NH$.

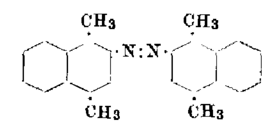
Phenyl-[1-methyl-naphthyl-(2)]-diimid, 2-Benzolazo-1-methyl-naphthalin $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 g 1-Methyl-1.2-naphthochinol (Bd. VIII, S. 139) in konzentrierter wäßriger Lösung und 0,62 g Phenylhydrazin, gelöst in wenig sehr verd. Salzsäure (BARGELLINI, SILVESTRI, *R. A. L.* [5] **16** II, 261; *G.* **37** II, 416). — Rote Schuppen (aus Alkohol). F: 79—80° (Zers.). Löslich in Äther, Essigester, Chloroform, schwer löslich in kaltem, mehr in warmem Aceton; löslich in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure unter Rotfärbung.

[1-Methyl-naphthalin-2-azo]-ameisensäure-amid $C_{12}H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-1.2-naphthochinol (Bd. VIII, S. 139) und salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (B., S., *R. A. L.* [5] **16** II, 261; *G.* **37** II, 416). — Nädelchen (aus siedendem Wasser). F: 143—144° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther, löslich in Salzsäure und Schwefelsäure unter Grün- dann Rotfärbung.

3. [1.4-Dimethyl-naphthyl-(2)]-diimid $C_{12}H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot N:NH$.

Phenyl-[1.4-dimethyl-naphthyl-(2)]-diimid, 2-Benzolazo-1.4-dimethyl-naphthalin $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinol (Bd. VIII, S. 141) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 212; *G.* **37** II, 407; vgl. CANNIZZARO, ANDREOCCI, *G.* **26** I, 26). — Orangerote Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 83—84° (C., A.; B.). Leicht löslich in Äther (C., A.).

Bis-[1.4-dimethyl-naphthyl-(2)]-diimid, 1.4.1'.4'-Tetramethyl-[2.2'-azonaphthalin] $C_{24}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von 1.4-Dimethyl-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1317) mit Kaliumpermanganat (CANNIZZARO, ANDREOCCI, *G.* **26** I, 18). — Orangerote Nadeln (aus Äther). F: 25,3°. Unzersetzt flüchtig.



[1.4-Dimethyl-naphthalin-2-azo]-ameisensäure-amid $C_{13}H_{13}ON_3 = (CH_3)_2C_{10}H_5\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinol (Bd. VIII, S. 141) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge salzsaurem Semicarbazid in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 212; *G.* **37** II, 408). — Hellorangegelbes Krystallpulver (aus verdünntem siedendem Alkohol). F: 167—168° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Wasser, unlöslich in Petroläther. Löslich in Salzsäure unter Grünfärbung, die bald in Rot umschlägt unter Abscheidung einer unlöslichen flockigen roten Substanz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zunächst grün, dann rot.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4. Verbindungen $C_nH_{2n-14}N_2 = C_nH_{2n-15} \cdot N:NH$.

1. Verbindungen $C_{12}H_{10}N_2 = C_{12}H_9 \cdot N:NH$.

1. ***o-Diphenylyldiimid, o-Xenyldiimid*** $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

Bis - o - diphenylyl - diimid, Di - o - xenyl - diimid, Diphenyl- ⟨2 azo 2⟩ -diphenyl, o-Azodiphenyl $C_{24}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N.N'-Bis-o-diphenylyl-hydrazin (Bd. XV, S. 576) durch Eisenchlorid in heißem Alkohol (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 464). — Purpurrote Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5°.

2. ***p-Diphenylyldiimid, p-Xenyldiimid*** $C_{12}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

Phenyl - p - diphenylyl - diimid, Phenyl - p - xenyl - diimid, 4 - Benzolazo - diphenyl $C_{18}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumnitrat mit einer wäßr. Lösung von Kaliumferrocyanid (GRIESS, *B.* **9**, 132; LOCHER, *B.* **21**, 912; vgl. EHRENPREIS, *C.* **1907** I, 1789). Wurde einmal neben anderen Produkten bei 5-stdg. Einw. alkal. Kaliumferricyanidlösung auf Benzoldiazoniumchloridlösung bei Zimmertemperatur erhalten (BAMBERGER, STORCH, *B.* **26**, 477 Anm. 1). Neben Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299), bei der Einw. von Cupro-natrium-thiosulfat auf Benzoldiazoniumchlorid (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 3969). Wird neben p-Azodiphenyl (s. u.) erhalten, wenn man Benzol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* **1904** I, 1491). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 150° (G.), 151° (BAN., P.). Fast unzersetzt flüchtig (G.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther (G.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief braunroter (G.), kirschroter (Bö.) Farbe. — Wird durch konz. Jodwasserstoffsäure und etwas roten Phosphor bei 120—130° wie auch durch Zinn und Salzsäure in Anilin und 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1318) gespalten (LOCHER, *B.* **21**, 912). Gibt in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub in der Wärme (BAN., P.) oder mit alkoh. Schwefelammonium in der Kälte (L.) N-Phenyl-N'-p-diphenylyl-hydrazin (Bd. XV, S. 576).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_6N_2S_2 = C_{18}H_{12}N_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 4-Benzolazo-diphenyl (s. o.) mit 3—4 Tln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GRIESS, *B.* **21**, 1565). — Dunkelrote Körner. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salzsäure ausgeschieden. — $K_2C_{18}H_{12}O_6N_2S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_{18}H_{12}O_6N_2S_2$. Weißgelber körnig-krystallinischer Niederschlag.

Bis-p-diphenylyl-diimid, Di-p-xenyl-diimid, Diphenyl- ⟨4 azo 4⟩ -diphenyl, p-Azodiphenyl $C_{24}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht sehr leicht bei der Oxydation von N.N'-Bis-p-diphenylylhydrazin (p-Hydrazodiphenyl; Bd. XV, S. 576) an der Luft (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 450; vgl. ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1962). Bei der Reduktion des 4-Nitro-diphenyls (Bd. V, S. 583) in Äther mit Natriumamalgam (Z.). Wird neben 4-Benzolazo-diphenyl (s. o.) erhalten, wenn man Benzol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* **1904** I, 1491). — Orangerote Plättchen (aus Benzol). F: 249—250° (Z.), 250° (B., P.). Unlöslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Äther (Z.).

N - Phenyl - N' - p - diphenylyl - C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-p-diphenylylformazylbenzol $C_{25}H_{20}N_4 = \frac{C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot N:N}{C_6H_5 \cdot NH \cdot N}>C \cdot C_6H_5$ bezw. $\frac{C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N}{C_6H_5 \cdot N:N}>C \cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Eintragen von in alkoholisch-salzsaurer Lösung diazotiertem Benzidin und Benzaldehydphenylhydrazon (Bd. XV, S. 134) in alkoh. Kalilauge bei 35—40° (WEDEKIND, *A.* **300**, 253). — Grünglänzendes dunkelviolettes Krystallpulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. Verbindungen $C_{13}H_{12}N_2 = C_{13}H_{11} \cdot N:NH$.

1. ***[2-Benzyl-phenyl]-diimid*** $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

Bis-[2-benzyl-phenyl]-diimid, Diphenylmethan- ⟨2 azo 2⟩ - diphenylmethan, o-Azodiphenylmethan $C_{26}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2.2'-Dibenzyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 577) mit Quecksilberoxyd (CARRÉ, *C. r.* **148**, 102; *Bl.* [4] **5**, 120; *A. ch.* [8] **19**, 218). — Krystallisiert aus Eisessig als α-Form in roten Nadeln vom Schmelzpunkt

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

116—117°, die beim Schmelzen in die β-Form, Blättchen vom Schmelzpunkt 124—125°, übergehen; durch Krystallisation der β-Form aus Eisessig wird die α-Form wieder erhalten; beim Umkrystallisieren der α- oder β-Form aus Alkohol entsteht in beiden Fällen ein Gemisch der beiden Formen (C., *C. r.* **148**, 102; *Bl.* [4] **5**, 120; *A. ch.* [8] **19**, 219). Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Benzol und Äther (C., *C. r.* **148**, 102; *Bl.* [4] **5**, 120; *A. ch.* [8] **19**, 219). — Liefert bei der Oxydation mittels Chromsäure in Eisessig bei 60—80° Benzophenon-⟨2 azo 2⟩-benzophenon (S. 212) (C., *C. r.* **148**, 493; *Bl.* [4] **5**, 284; *A. ch.* [8] **19**, 220).

2. ***Benzhydryldiimid*** $C_{13}H_{12}N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot N:NH$.

α-Benzolazo-α-nitro-diphenylmethan $C_{19}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5)_2C(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu S. 12.

3. ***[x'-Methyl-diphenylyl-(x)]-diimid*** $C_{13}H_{12}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

Phenyl-[x'-methyl-diphenylyl-(x)]-diimid, x'-Benzolazo-x-methyl-diphenyl $C_{19}H_{16}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Wird neben [Methyl-diphenyl]-azo-[methyl-diphenyl] (s. u.) erhalten, wenn man Toluol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* **1904 I**, 1491). — F: 137°.

Bis-[x'-methyl-diphenylyl-(x)]-diimid, [Methyl-diphenyl]-azo-[methyl-diphenyl] $C_{26}H_{22}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — F: 260° (B., P., *C.* **1904 I**, 1491).

3. Verbindungen $C_{14}H_{14}N_2 = C_{14}H_{13}\cdot N:NH$.

1. ***[2.2'-Dimethyl-diphenylyl-(x)]-diimid*** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:NH$.

o-Tolyl-[2.2'-dimethyl-diphenylyl-(x)]-diimid, o-Toluol-azo-o.o-ditolyl $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid mit Ferrocyankaliumlösung (EHRENPREIS, *C.* **1907 I**, 1789). — Rote Krystalle. F: 104°.

2. ***[4.4'-Dimethyl-diphenylyl-(2 oder 3)]-diimid*** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:NH$.

p-Tolyl-[4.4'-dimethyl-diphenylyl-(2 oder 3)]-diimid, p-Toluol-azo-p.p-ditolyl $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid mit Ferrocyankaliumlösung (EHRENPREIS, *C.* **1907 I**, 1789). — Dunkelrot. F: 118°.

5. Verbindung $C_nH_{2n-16}N_2 = C_nH_{2n-17}\cdot N:NH$.

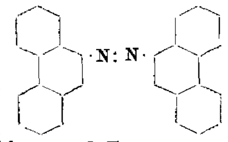
[Stilbenyl-(4)]-diimid $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

Bis-[4'-nitro-stilbenyl-(4)]-diimid, [4'-Nitro-stilben]-⟨4 azo 4⟩-[4'-nitro-stilben], Dinitroazostilben $C_{28}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Vielleicht besitzt die Bd. V, S. 323, Zeile 6 v. u. erwähnte gelbrote Verbindung (F: 263°) diese Konstitution.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

6. Verbindung $C_nH_{2n-18}N_2 = C_nH_{2n-19}\cdot N:NH$.

[Phenanthryl-(9)]-diimid $C_{14}H_{10}N_2 = C_{14}H_9\cdot N:NH$.



Di-[phenanthryl-(9)]-diimid, 9.9'-Azophenanthren $C_{28}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 9-Nitro-phenanthren (Bd. V, S. 672) mit Zinkstaub in siedendem alkoholischem Kali (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* **36**, 2513). — Fraisefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 270° ab, ohne bei 320° völlig geschmolzen zu sein. Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotstichig blau; auf Zusatz von Wasser fallen gelbe Flocken aus, deren alkal. Lösung blau fluoresciert.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

7. Verbindungen $C_nH_{2n-22}N_2 = C_nH_{2n-23} \cdot N:NH$.

1. Triphenylcarbin-diimid $C_{19}H_{16}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot N:NH$.

Phenyl-triphenylcarbin-diimid, α-Benzolazo-triphenylmethan $C_{25}H_{20}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Übergießen von N-Phenyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin (Bd. XV, S. 581), verteilt in wenig Äther, mit Isoamylnitrit und einigen Tropfen Acetylchlorid (GOMBERG, *B.* **30**, 2045). Durch Oxydation von N-Phenyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin in äther. Lösung mittels nitroser Gase (aus Salpetersäure und arseniger Säure) (G., *Am. Soc.* **20**, 775; G., BERGER, *B.* **36**, 1089). Bei längerem Stehen von Phenylhydrazin mit einer Lösung von Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) in kaltem Eisessig im offenen Kolben (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3017). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 113—114° (G., BE.). — Liefert beim Erhitzen auf 110° Tetraphenylmethan (Bd. V, S. 738) (G., *B.* **30**, 2045; *Am. Soc.* **20**, 776; G., BE.). Beim Versetzen einer Lösung in Chloroform mit Brom entsteht die Brom-Additionsverbindung des Triphenyl-brommethans $C_{19}H_{15}Br + 5Br$ (Bd. V, S. 704) (G., *Am. Soc.* **20**, 776).

α-[3-Chlor-benzolazo]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}N_2Cl = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Oxydation von N-[3-Chlor-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin (Bd. XV, S. 581) in Äther durch nitrose Gase oder Isoamylnitrit (GOMBERG, CAMPBELL, *Am. Soc.* **20**, 787). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 109°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Chloroform und Benzol.

α-[4-Chlor-benzolazo]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}N_2Cl = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — F: 107° (G., C., *Am. Soc.* **20**, 788).

α-[3-Brom-benzolazo]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}N_2Br = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Analog α-[3-Chlor-benzolazo]-triphenylmethan. — F: 110° (G., C., *Am. Soc.* **20**, 788).

α-[2-Nitro-benzolazo]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Oxydation von N-[2-Nitro-phenyl]-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin (Bd. XV, S. 582) in Äther mit nitrosen Gasen oder Isoamylnitrit (G., C., *Am. Soc.* **20**, 784). — Hellkanariengelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 116°. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Benzol, Chloroform und Äther.

α-[3-Nitro-benzolazo]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Kanariengelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 111—112°; löslich in Äther und Benzol, wenig löslich in Ligroin (G., C., *Am. Soc.* **20**, 785).

α-[4-Nitro-benzolazo]-triphenylmethan $C_{25}H_{19}O_2N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog α-[2-Nitro-benzolazo]-triphenylmethan. — Rötliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 118,5°; leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, weniger in Alkohol, sehr schwer in Ligroin (G., C., *Am. Soc.* **20**, 786).

p-Tolyl-triphenylcarbin-diimid, α-p-Toluolazo-triphenylmethan $C_{26}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von N-p-Tolyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin (Bd. XV, S. 582) in Äther durch Isoamylnitrit unter Zusatz eines Tropfens Acetylchlorid (G., C., *Am. Soc.* **20**, 783). — Gelbe Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 103,5° unter Abgabe von Stickstoff. Schwer löslich in Ligroin, löslich in Benzol, Chloroform und Äther.

α-Naphthyl-triphenylcarbin-diimid, α-[α-Naphthalinazo]-triphenylmethan $C_{29}H_{22}N_2 = (C_6H_5)_3C \cdot N:N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf das in einem Gemisch von Äther und Ligroin verteilte N-α-Naphthyl-N'-[triphenylcarbin]-hydrazin (Bd. XV, S. 582) (G., C., *Am. Soc.* **20**, 789). — Hellgelbe Nadeln und rötlichgelbe Würfel. F: 114°.

2. [Tri-p-tolyl-carbin]-diimid $C_{22}H_{22}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot N:NH$.

Phenyl-[tri-p-tolyl-carbin]-diimid, α-Benzolazo-4.4'.4''-trimethyl-triphenylmethan, Benzolazo-tri-p-tolyl-methan $C_{28}H_{26}N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Tri-p-tolyl-carbinol (Bd. VI, S. 723) in Eisessig mit Phenylhydrazin an der Luft (MOTHWURF, *B.* **37**, 3160). — Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 113—116° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester, schwer löslich in Alkohol und Petroläther. Wird von heißen, höhersiedenden Solvenzien unter Stickstoffentwicklung zersetzt.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

B. Bis-azo(Dis-azo)-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-6}N_4 = C_nH_{2n-8}(N:NH)_2$.

1. Verbindungen $C_6H_6N_4 = C_6H_4(N:NH)_2$.

1. *Verbindung* $C_6H_6N_4$, Formel I.

3-[3-Chlor-benzolazo]-1-[2.4.6-trinitro-benzolazo]-4-nitro-benzol, [2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[4-nitro-benzol]-⟨3 azo 1⟩-[3-chlor-benzol] $C_{18}H_9O_8N_8Cl$, Formel II. *B.* Man kocht die Verbindung $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$

I. $HN:N \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$ II. $O_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4Cl$

(Syst. No. 2188) mit Chromsäure und Eisessig (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 464). — Dunkelrote Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 91°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

3-[3-Chlor-x-nitro-benzolazo]-1-[2.4.6-trinitro-benzolazo]-4-nitro-benzol, [2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[4-nitro-benzol]-⟨3 azo 1⟩-[3-chlor-x-nitro-benzol] $C_{18}H_8O_{10}N_9Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) und 3 Tln. konz. Schwefelsäure (W., M., *J. pr.* [2] **44**, 464). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 157°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol.

2. *Verbindung* $C_6H_6N_4 = HN:N \cdot C_6H_4 \cdot N:NH$.

1.4-Bis-benzolazo-benzol $C_{18}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1/4-stdg. Erwärmen eines Gemisches aus 8 Tln. 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172), gelöst in 40 Tln. Eisessig, und 4 Tln. Nitrosobenzol, gelöst in 8 Tln. Eisessig, auf 75° (MILLS, *Soc.* **67**, 929; BAMBERGER, *B.* **29**, 103). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 168—169°; sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (M.). — Beim Kochen mit Eisenpulver und essigsäurehaltigem Wasser entsteht p-Phenylendiamin (M.).

Über eine bei 98° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{14}N_4$(?), die früher für 1.4-Bis-benzolazo-benzol gehalten wurde, s. im Artikel Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-anilin(?) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$(?), Syst. No. 2172.

1-Benzolazo-4-α-naphthalinazo-benzol, Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthalin $C_{22}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ (Syst. No. 2180) mit Alkohol, Schwefelsäure und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* **21**, 2146). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 143°.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7$

4.4′-Bis-benzolazo-azobenzol $C_{24}H_{18}N_6 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der Lösung von 1 Mol.-Gew. N.N′-Dithionyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 116) in Chloroform mit 4 Mol.-Gew. Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2); die nach 3 Stdn. abfiltrierte Lösung wird verdunstet und der Rückstand sublimiert (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 987, 996). — Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: 166—167°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

4.4′-Bis-p-toluolazo-azobenzol $C_{26}H_{22}N_6 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N·N′-Dithionyl-p-phenylendiamin und 4 Mol.-Gew. p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15), beide gelöst in Chloroform (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 987, 996). — Orangerote Nadeln. F: 201—202°. Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform.

Azobenzol-diazosulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) diazotiert, die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat versetzte Lösung von Kaliumsulfit einträgt und das sich ausscheidende Salz einige Zeit mit der Lösung stehen läßt (TROEGER, PUTTKAMMER, *B.* **40**, 209). Das Silbersalz wird erhalten aus 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (4-[β-Sulfo-hydrazino]-azobenzol, Syst. No. 2188) mit ammoniakalischer Silbernitratlösung (TROEGER, BERLIN, FRANKE, *Ar.* **244**, 326). Das Ammoniumsalz wird erhalten aus 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung (T., B., F.). Das Kaliumsalz wird auch erhalten aus dem Kaliumsalz der 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure in heißer wäßriger Lösung durch Quecksilberoxyd (TROEGER, HILLE, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 531). — Die

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$

freie Säure ist löslich in Wasser und Äther und nicht gefärbt (T., H., V.). — Bei der Reduktion des Kaliumsalzes mit wäßr. Schwefelammoniumlösung wird das Kaliumsalz der 4-Benzol-azo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure zurückerhalten (T., H., V.). — $NH_4C_{12}H_9O_3N_4S$. Ledergelbe Nadeln (aus Wasser) (T., B., F.). — $KC_{12}H_9O_3N_4S$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser) (T., H., V.). — $AgC_{12}H_9O_3N_4S$. Bräunlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol) (T., H., V.; T., B., F.).

2. Verbindung $C_7H_8N_4$ = $HN:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:NH$.

2.3′-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4′) $C_{14}H_{14}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz erhält man, wenn man 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) diazotiert, die Diazolösung in eine mit Kaliumcarbonat versetzte Kaliumsulfitlösung einträgt und das zuerst ausfallende Salz mit der Lösung stehen läßt (Troeger, Puttkammer, *B.* **40**, 211). Das Natriumsalz scheidet sich aus, wenn man 2.3′-Dimethyl-azobenzol-diazoniumnitrat-(4′) (Syst. No. 2204) mit Natriumsulfit behandelt (Zincke, Lawson, *B.* **20**, 1182). — Wird durch Zinkstaub und Essigsäure in o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) und 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144) zerlegt (Z., L.). — $NaC_{14}H_{13}O_3N_4S$. Schuppen (aus Alkohol); sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (Z., L.). — $KC_{14}H_{13}O_3N_4S$. Orangerote Krystalle (T., P.).

Formel: $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_3H$

2.3′-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4) $C_{14}H_{14}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Silbersalz wird aus 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (4-[β-Sulfo-hydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol, Syst. No. 2188) durch ammoniakalische Silbernitratlösung erhalten (Troeger, Warnecke, Schaub, *Ar.* **244**, 313). Das Ammoniumsalz wird aus 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure durch ammoniakalische Kupfersulfatlösung erhalten (T., W., Sch.). Das Kaliumsalz wird erhalten aus dem Kaliumsalz der 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure in wäßr. Lösung durch Quecksilberoxyd (Troeger, Hille, Vasterling, *J. pr.* [2] **72**, 514). — Die nicht ganz rein erhaltene freie Säure ist ein Öl, das allmählich fest wird (T., W., Sch.). Die Salze liefern bei der Behandlung mit Schwefelammonium Salze der 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (T., H., V.). — $NH_4C_{14}H_{13}O_3N_4S$. Dunkelgelbe Krystalle (T., W., Sch.). — $NaC_{14}H_{13}O_3N_4S$. Orangegelbe Blättchen (T., W., Sch.). — $KC_{14}H_{13}O_3N_4S$. Rotgelbe federartige Krystalle (T., H., V.); orangerote Blättchen (T., W., Sch.). In Wasser mit gelber Farbe löslich (T., H., V.). — $AgC_{14}H_{13}O_3N_4S$. Ockerfarbene Nadeln (aus Wasser) (T., H., V.), hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol) (T., W., Sch.). — $Ca(C_{14}H_{13}O_3N_4S)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (T., H., V.). — $Ba(C_{14}H_{13}O_3N_4S)_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (T., H., V.).

Formel: $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_3H$

3. Verbindung $C_8H_{10}N_4$, Formel I.

4.6-Bis-benzolazo-m-xylol $C_{20}H_{18}N_4$, Formel II. *B.* Aus dem Bis-phenylhydrazon des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dions-(4.6) (Bd. XV, S. 203) in Alkohol mit Eisenchlorid (Bamberger, Reber, *B.* **40**, 2271). Aus 5-Phenylhydrazino-2.4-dimethyl-azobenzol (Phenylhydrazon des 4-Benzolazo-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-ons-(6); Syst. No. 2188) in Alkohol

I. $HN:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N:NH$ II. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H_5$

mit Eisenchlorid (B., R.). — Orangerote Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 171—171,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroin und Alkohol, schwer in siedendem Alkohol, mäßig löslich in kaltem Eisessig, leicht in siedendem Ligroin, sehr leicht in heißem Eisessig. — Gibt mit Aluminiumamalgam in siedendem Alkohol 4.6-Diamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 183).

2. Verbindungen $C_nH_{2n-14}N_4 = C_nH_{2n-16}(N:NH)_2$.

1. Verbindung $C_{12}H_{10}N_4$ = $HN:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:NH$.

4.4′-Bis-benzolazo-diphenyl $C_{24}H_{18}N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Jod-azobenzol (S. 49) mit Kupfer auf ca. 250° (Ullmann, Gilli, *A.* **332**, 81). Aus Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und Nitrosobenzol (Bamberger, *B.* **29**, 103). — Orangerote Blättchen (aus Benzol). F: 233,5° (U., G.), 226° (B.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol mit orangeroter Farbe (U., G.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Diphenyl-4.4'-bis-azoacetylaceton $C_{22}H_{22}O_4N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2]_2$. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl $[-C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)_2]_2$, Bd. XV, S. 585.

Diphenylen-(4.4')-bis-benzoyldiimid, 4.4'-Bis-benzoylazo-diphenyl $C_{26}H_{18}O_2N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Man behandelt das aus Phenyldinitromethankalium (Bd. V, S. 344) und Diphenyl-bis-diazoniumacetat-(4.4') erhältliche Produkt mit feuchtem Äther oder mit Chloroform (PONZIO, *G.* **39** I, 665). — Gelbbraune Blättchen (aus Benzol). F: 186—187°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin in Benzol 4.4'-Bis-[β-benzoyl-hydrazino]-diphenyl (Bd. XV, S. 585).

[Diphenylen-(4.4')]-bis-[phenyl-formazylbenzol] $C_{38}H_{30}N_8$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$ bezw. $[-C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5]_2$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Durch Eintragen von Diphenyl-bis-diazoniumsalz in die alkal. Lösung von Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) (WEDEKIND, *A.* **300**, 256). — Dunkelviolette Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt bei 185—190°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, schwer löslich in Benzol, Aceton, leichter in Chloroform.

Diphenyl-4.4'-bis-azoameisensäure $C_{14}H_{10}O_4N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CO_2H]_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus dem Diphenyl-4.4'-bis-azoameisensäurenitril (s. u.) mit kalter $2^0/_0$iger Natronlauge (EULER, *C.* **1907** I, 1572). — $Na_2C_{14}H_8O_4N_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Flocken (aus Wasser). Die wäßr. Lösung ist gelbrot.

Diphenyl-4.4'-bis-azoameisensäurenitril, Diphenyl-bis-diazocyanid-(4.4') $C_{14}H_8N_6$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CN]_2$. *B.* Man diazotiert 1 Mol.-Gew. Benzidin mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit und der 5 Mol.-Gew. HCl entsprechenden Menge Salzsäure und fügt überschüssiges Kaliumcyanid hinzu (EULER, *C.* **1907** I, 1572). — Ziegelrotes Pulver (aus kaltem Chloroform). Zersetzt sich bei 98—100°. Leicht löslich in kaltem Chloroform. — Gibt mit kalter $2^0/_0$iger Natronlauge das Natriumsalz der Diphenyl-4.4'-bis-azoameisensäure.

Diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäure $C_{18}H_{14}O_8N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)_2]_2$. Vgl. hierzu [Diphenylen-(4.4')]-bis-mesoxalsäurehydrazon $[-C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)_2]_2$, Bd. XV, S. 586.

Diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäure $C_{18}H_{12}O_4N_6$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2H]_2$. Vgl. hierzu [Diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremononitril-hydrazon] $[-C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2H]_2$, Bd. XV, S. 586.

Diphenyl-4.4'-bis-azoacetessigsäureäthylester $C_{24}H_{26}O_6N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(acetyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl $[-C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$, Bd. XV, S. 585.

Diphenyl-4.4'-bis-azooxalessigsäuredimethylester $C_{24}H_{22}O_{10}N_4$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(methoxalyl-carbomethoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl, Bd. XV, S. 587.

Diphenyl-bis-diazophenylsulfon-(4.4') $C_{24}H_{18}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und benzolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 6) (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 379). — Goldgelber amorpher Niederschlag.

Diphenyl-bis-[diazo-(4-brom-phenyl)-sulfon]-(4.4') $C_{24}H_{16}O_4N_4Br_2S_2$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br]_2$. *B.* Aus Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und dem Natriumsalz der 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) (Bd. XI, S. 7) (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 380). — Goldgelber amorpher Niederschlag.

Diphenyl-bis-[diazo-o-tolylsulfon]-(4.4') $C_{26}H_{22}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und o-toluolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 9) (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 380). — Goldgelber amorpher Niederschlag. Löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Diphenyl-bis-[diazo-p-tolylsulfon]-(4.4') $C_{26}H_{22}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Goldgelber amorpher Niederschlag (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 379).

Diphenyl-bis-[diazo-α-naphthylsulfon]-(4.4') $C_{32}H_{22}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7]_2$. *B.* Aus Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und α-naphthalinsulfonsaurem Salz (Bd. XI, S. 15) (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 380). — Gelber amorpher Niederschlag. Löslich in Essigester, unlöslich in Petroläther.

Diphenyl-bis-[diazo-β-naphthylsulfon]-(4.4') $C_{32}H_{22}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelber amorpher Niederschlag. Löslich in Essigester (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 380).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Verbindung $C_{13}H_{12}N_4$ = HN:N·C₆H₄·CH₂·C₆H₄·N:NH.

Diphenylmethan-bis-diazosulfonsäure-(4.4') $C_{13}H_{12}O_6N_4S_2$ = $CH_2(C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Einfließenlassen der wäßr. Lösung von Diphenylmethan-bis-diazoniumchlorid-(4.4') in gesättigte kalte Sulfitlauge (FINGER, *J. pr.* [2] **74**, 155). — $K_2C_{13}H_{10}O_6N_4S_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

3. Verbindung $C_{14}H_{14}N_4$ = HN:N·C₆H₃(CH₃)·C₆H₃(CH₃)·N:NH.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azoacetylaceton $C_{24}H_{26}O_4N_4$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2]_2$. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl $[-C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)_2]_2$, Bd. XV, S. 590.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäure $C_{20}H_{18}O_8N_4$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)_2]_2$. Vgl. hierzu [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')]-bis-mesoxalsäurehydrazon $[-C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)_2]_2$, Bd. XV, S. 590.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azocyanessigsäure $C_{20}H_{16}O_4N_6$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2H]_2$. Vgl. hierzu [3.3'-Dimethyl-diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäuremononitril-hydrazon] $[-C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2H]_2$, Bd. XV, S. 590.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-azooxalessigsäurediäthylester $C_{30}H_{34}O_{10}N_4$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(äthoxalyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl, Bd. XV, S. 591.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazophenylsulfon-(4.4') $C_{26}H_{22}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und benzolsulfinsaurem Natrium (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 381). — Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 119°.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-[diazo-(4-brom-phenyl)-sulfon]-(4.4') $C_{26}H_{20}O_4N_4Br_2S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4Br]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und dem Natriumsalz der 4-Brom-benzol-sulfinsäure-(1) (Bd. XI, S. 7). — Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 128° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 382).

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-[diazo-o-tolylsulfon]-(4.4') $C_{28}H_{26}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und o-toluolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 9). — Goldgelber, amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 119° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 382).

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-[diazo-p-tolylsulfon]-(4.4') $C_{28}H_{26}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 128° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 381).

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-[diazo-α-naphthylsulfon]-(4.4') $C_{34}H_{26}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7]_2$. *B.* Aus 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und α-naphthalinsulfinsaurem Salz (Bd. XI, S. 15) (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 382). — Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 130°.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-[diazo-β-naphthylsulfon]-(4.4') $C_{34}H_{26}O_4N_4S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7]_2$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Goldgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 128° (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 382).

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') $C_{14}H_{14}O_6N_4S_2$ = $[-C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_3H]_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') und Natriumsulfit; zur Erzielung einer guten Ausbeute muß das Dreifache der theoretischen Menge an Natriumsulfit genommen werden (SEYEWETZ, BLANC, *C. r.* **133**, 38). — Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure entsteht 4.4'-Dihydrazino-3.3'-dimethyl-diphenyl (Bd. XV, S. 590) (SCHULTZ, ROHDE, VICARI, *A.* **352**, 116). Das Natriumsalz gibt mit salzsaurem Anilin 4.4'-Bis-[β-sulfo-β-(4-amino-phenyl)-hydrazino]-3.3'-dimethyl-diphenyl (Bd. XV, S. 653); analog verläuft die Reaktion mit anderen aromatischen Aminen (SEY., BIOT, *C. r.* **134**, 1068; *Bl.* [3] **27**, 748). — $Na_2C_{14}H_{12}O_6N_4S_2$. Krystalle (aus 10%iger Natriumsulfitlösung) (SEY., BL.).

C. Azoderivate der Oxy-Verbindungen, Oxy-azo-Verbindungen.

Zur Frage der Desmotropie der rein aromatischen Oxyazoverbindungen mit Chinonhydrazonen findet sich eine kritische Zusammenstellung der Literatur bis 1908 bei AUWERS, *A.* **360**, 11. Weitere Angaben zur Konstitutionsfrage: AU., *B.* **41**, 403; AU., EISENLOHR, *B.* **41**, 415; MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1430; TUCK, *Soc.* **95**, 1809; BALY, TUCK, MARSDEN, *Soc.* **97** [1910], 571, 1494; HANTZSCH, MEISENBURG, *B.* **43** [1910], 101, 102; HANTZSCH, ROBERTSON, *B.* **43**, 106, 111; AUWERS, *A.* **378** [1911], 210; **381** [1911], 265; CHARRIER, FERRERI, *G.* **41** II [1911], 718; **42** II [1912], 117; **44** I [1914], 168, 405; PASCAL, *A. ch.* [8] **25** [1912], 375; WATSON, *Soc.* **105** [1914], 763; SIRCAR, *Soc.* **109** [1916], 757; BAUDISCH, *B.* **50** [1917], 334; PUXEDDU, MARCELLA, *G.* **52** I [1922], 216; PIERONI, *G.* **55** [1925], 793; BORSCHE, MÜLLER, BODENSTEIN, *A.* **472** [1929], 201, 204; HODGSON, ROSENBERG, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **49** *Trans.*, 23; *C.* **1930** I, 1617; WILLSTÄTTER, ULBRICH, POGÁNY, MAIMERI, *A.* **477** [1930], 165, 166, 167.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Azoderivate des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 110).

Monoazoderivate des Phenols.

Derivate von [Formel: Benzolring mit OH und ·N:NH]

2-Benzolazo-phenol, 2-Oxy-azobenzol, o-Oxy-azobenzol $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. [Formel: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4(OH)$] *B.* Durch Einw. von Licht auf eine Lösung von Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in trocknem Benzol, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **35**, 1610). In geringer Menge beim Erhitzen von Nitrosobenzol mit wäßr. Natronlauge, neben viel Azoxybenzol und zahlreichen anderen Produkten (BAM., *B.* **33**, 1950). Durch Einw. des Lichtes auf Gemische von Benzaldehyd und Nitrobenzol, neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 1183). In geringer Menge aus Anilin beim Stehen mit gepulvertem Ätzkali an der Luft (BACOVESCU, *B.* **42**, 2939). Bei der Kuppelung von Diazobenzol mit Phenol zu etwa 1% vom Gewicht des angewandten Anilins; man trennt das 2-Oxy-azobenzol von dem als Hauptprodukt gebildeten 4-Oxy-azobenzol (S. 96) durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem letzteres nur spurenweise flüchtig ist (BAM., *B.* **33**, 3188). Aus Azoxybenzol (Syst. No. 2207) durch Einw. des direkten Sonnenlichtes (KNIPSCHEER, *R.* **22**, 14), durch Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 240—250° (KN., *R.* 22, 6), durch gelindes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (BAM., *B.* **33**, 3192; vgl. LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1184), durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 200—205° (KN., *R.* **22**, 19). Aus beiden Formen des 2-Oxy-azoxybenzols (Syst. No. 2212) durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (BAM., *B.* **35**, 1618). Aus 2-Methoxy-azobenzol beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid auf 60—65° (BAM., *B.* **33**, 3191). Aus 2-[Benzoyloxy]-azobenzol beim Versetzen einer heißen alkoh. Lösung mit Natriumhydroxyd (MC PHERSON, LUCAS, *Am. Soc.* **31**, 284). — Orangerote, blau schimmernde Nadeln (aus Äther). F: 82,5° bis 83°; mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig; schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Solvenzien; löst sich in verd. Alkalien orangerot (BAM., *B.* **33**, 1950). — Wird von Zinkstaub in Salmiaklösung zu 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und Anilin reduziert (BAM., *B.* **33**, 1951), desgl. von Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung, von Zinnchlorür und Salzsäure, sowie von alkoh. Ammoniumhydrosulfid (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4111). Liefert beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung ein unbeständiges Hydrochlorid (J., H., *B.* **36**, 4106). Wird von Phosphorpentachlorid bei 140° nicht angegriffen (KN., *R.* **22**, 11). Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 180—205° 2-Acetoxy-azobenzol (KN., *R.* **22**, 11; vgl. AUWERS, *B.* **40**, 2155, 2159). Kann durch Benzoylieren in 2-Benzoyloxy-azobenzol übergeführt werden (MC PH., LU.). Liefert beim Erhitzen

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mit Benzoylchlorid auf 180° eine bei 186° schmelzende Verbindung (vielleicht Benzoesäure-[4-chlor-anilid]) (Kn.). Tinktorielles Verhalten zur Wollfaser: Prager, *C.* **1904** II, 164. — $Cu(C_{12}H_9ON_2)_2$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 225—226° (Zers.) (Bam., *B.* **33**, 1951). — $2\,C_{12}H_{10}ON_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Granatrote Platten (J., H., *B.* **36**, 4107).

2-Benzolazo-phenol-methyläther, 2-Benzolazo-anisol, 2-Methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Nitrosobenzol und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in Eisessig unter Kühlung, neben anderen Produkten (Bamberger, *B.* **33**, 3190). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 40—41°. Kp_{14}: 195—197°. Flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

2-Benzolazo-phenol-äthyläther, 2-Benzolazo-phenetol, 2-Äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kondensation von Nitrosobenzol mit o-Phenetidin (Bd. XIII, S. 359) in Eisessiglösung (Jacobson, Franz, *B.* **36**, 4071). — Blutrote Tafeln (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (Tietze, *C.* **1899** II, 583; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 62). F: 43—44°; leicht löslich in organischen Mitteln, sowie in warmer konzentrierter Salzsäure (J., F.). — Zinkstaub in kochender alkoholisch-alkalischer Lösung reduziert zu 2-Äthoxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 592), Zinnchlorür in alkoh. Suspension unter Zusatz von 12%iger Salzsäure zu 3-Äthoxy-benzidin (Bd. XIII, S. 691) (J., F.). — $2C_{14}H_{14}ON_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (J., Hönigsberger, *B.* **36**, 4108).

2-Benzolazo-phenol-acetat, 2-Acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Auwers, *B.* **40**, 2155, 2159. — *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-azobenzol mit Essigsäureanhydrid auf 180—205° (Knipscheer, *R.* **22**, 11). — Flüssigkeit von orangeroter Farbe. Geht bei —20° in eine glasartige Masse über (K.).

2-Benzolazo-phenol-benzoat, 2-Benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man verrührt das Bleisalz des Brenzcatechins (Bd. VI, S. 759) mit einer Lösung von Jod in Chloroform und versetzt die erhaltene Chloroformlösung von o-Benzochinon (Bd. VII, S. 600) mit dem vorher mit Chloroform verriebenen Sulfat des α-Benzoyl-phenylhydrazins (Bd. XV, S. 250) (Mc Pherson, Lucas, *Am. Soc.* **31**, 283). Beim Benzoylieren von 2-Oxy-azobenzol (S. 90) (Mc Ph., L.). — Orangefarbene Nadeln (aus Ligroin). Kann auch aus Benzol, Alkohol oder Essigsäure umkrystallisiert werden. F: 93°. — Geht bei der Einw. von Ätznatron in heißem Alkohol in 2-Oxy-azobenzol über.

2-p-Toluolazo-phenol, Toluol-⟨4 azo 2⟩-phenol, 2'-Oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge bei der Kuppelung von p-Diazotoluol mit Phenol, neben viel 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (Bamberger, *B.* **33**, 3191). — Goldgelbe Tafeln oder musivgoldähnliche Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 100—100,5°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser bei Gegenwart von Salmiak 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und p-Toluidin. — Kupfersalz. Braune Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4(OH)$]

2-p-Toluolazo-phenol-äthyläther, 2-p-Toluolazo-phenetol, 2'-Äthoxy-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) und o-Phenetidin (Bd. XIII, S. 359) in Eisessig (Jacobson, Huber, *A.* **369**, 7). — Rote Nadeln oder dunkelrote Prismen (aus Ligroin). F: 92—93°. Löslich in warmem Petroläther, leichter löslich in Chloroform, Benzol, Äther, Alkohol; löslich in konz. Salzsäure mit dunkelorangeroter Farbe. — Gibt in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) p-Toluidin o-Phenetidin, 6.4'-Diamino-3'-äthoxy-3-methyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 706), 2'-Äthoxy-6-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 381), daneben eine bei 139—140° schmelzende Verbindung.

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4(O\cdot C_2H_5)$]

Phenol-⟨2 azo 2⟩-phenol, 2.2'-Dioxy-azobenzol, o.o'-Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) beim Verschmelzen mit Ätzkali unter Zusatz von etwas Wasser (Weselsky, Benedikt, *A.* **196**, 345; Willstätter, Benz, *B.* **39**, 3501). — Goldgelbe Blättchen oder orangefarbige Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 172° (Wi., Benz), 171° (Wes., Bene.). Unzersetzt sublimierbar; unlöslich in Wasser, löslich in ca. 300 Tln. kaltem Alkohol, leicht in Äther (Wes., Bene.), löslich in 60 Tln. kaltem Benzol (Wi., Benz). Löst sich in Kalilauge mit gelbroter Farbe und ist daraus durch Säuren fällbar (Wes., Bene.). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: Alexejew, Werner, Ж. **21**, 481. Addiert in trockner Ammoniakatmosphäre genau 1 Mol. NH_3 (Wi., Benz). Geht beim Erhitzen zum Schmelzen oder beim Destillieren oder beim Sublimieren im Vakuum in eine Form über, die mit trocknem Ammoniak nicht mehr reagiert; im feuchten Ammoniakstrom geht diese Form sehr allmählich wieder in die Ammoniakverbindung der ersteren Form über (Wi., Benz). Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht

[Formel: $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$]

3.5.5'-Trichlor-2.2'-dioxy-azobenzol (S. 93) (BOHN, HEUMANN, *B.* **17**, 275; vgl. dazu HUNTER, BARNES, *Soc.* **1928**, 2056). Beim Versetzen der äther. Lösung mit überschüssigem Brom entsteht 3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.2'-dioxy-azobenzol (WES., BENE.; vgl. dazu HU., BAR.). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure in Eisessiglösung erhält man Pikrinsäure (BO., HEU.). — Ammoniumsalz. Kaffeebraun. Verliert an der Luft oder über Schwefelsäure das Ammoniak (WI., BENZ). — $PbC_{12}H_8O_2N_2$. Roter Niederschlag (WES., BENE.).

Anisol-⟨2 azo 2⟩-anisol, 2.2'-Dimethoxy-azobenzol, o.o'-Azoanisol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 217) mit Natriumamalgam und Methylalkohol (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 207). Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-anisol in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (Anilinölfabrik WÜLFING, D. R. P. 100234; *C.* **1899** I, 720; BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 156; vgl. ELBS, *Z. El. Ch.* **7**, 134, 145). Durch Diazotierung von o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in verd. Salzsäure und Zusatz von ammoniakalischer Kupferoxydullösung zu der Diazoniumsalzlösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 131). — Orangerote Prismen (aus Methylalkohol). F: 153° (V., M.), 141° (ST.; B.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (V., M.). Unzersetzt destillierbar; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform (ST.). — Gibt mit Schwefelammonium in methylalkoholischer Lösung o.o'-Hydrazoanisol (Bd. XV, S. 592) (ST.). Liefert in verd. Salzsäure bei Behandlung mit schwefliger Säure und Jod o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) (BODENSTEIN, D. R. P. 172569; *C.* **1906** II, 479).

Phenetol-⟨2 azo 2⟩-phenetol, 2.2'-Diäthoxy-azobenzol, o.o'-Azophenetol $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 218) durch Erhitzen mit Zinkstaub und alkoholisch-wäßriger Kalilauge (HEPP, *B.* **10**, 1652). Neben o.o'-Azoxyphenetol (Syst. No. 2212) durch Eintragen von 5%igem Natriumamalgam in eine Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-phenetol in 7 Tln. Alkohol, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglas krystallinisch erstarrt; man fällt mit Wasser und behandelt den abfiltrierten Niederschlag mit konz. Salzsäure, worin sich nur o.o'-Azophenetol löst (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] **18**, 200). Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-phenetol in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, *Z. El. Ch.* **7**, 146; BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 161). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). F: 131°; siedet unter Zersetzung; nicht mit Wasserdampf flüchtig; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in kalter konzentrierter Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar (SCH., M.). — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium o.o'-Hydrazophenetol (Bd. XV, S. 593) (SCH., M.).

x.x-Dinitro-2.2'-diäthoxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_6N_4 = C_{12}H_6N_2(NO_2)_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben 5.5'-Dinitro-2.2'-diäthoxy-azobenzol (S. 94) aus o.o'-Azophenetol durch kalte rauchende Salpetersäure (ANDREAE, *J. pr.* [2] **21**, 320). — Hellrotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Löslich in siedendem Alkohol.

2.2'-Diphenoxy-azobenzol $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 12 g 2-Nitro-diphenyläther mit 40 g 50%iger Kalilauge, 200 ccm Alkohol und 30 g Zinkstaub bis zur Entfärbung, löst die nach einiger Zeit abfiltrierte Hydrazoverbindung in absol. Alkohol, und versetzt die heiße Lösung mit Eisenchlorid (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1448). — Feurigrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 168—169°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

2.2'-Bis-[carboxy-methoxy]-azobenzol, o.o'-Azophenoxyessigsäure $C_{16}H_{14}O_6N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Man neutralisiert 18,6 g 2-Nitro-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 220) mit einer warmen Lösung von Soda in 140 Tln. Wasser und gibt dann allmählich unter Umschütteln bei ca. 60° 210—220 Tle. 4%iges Natriumamalgam hinzu; nach Entfernung des Quecksilbers wird die beim Erkalten erstarrte Masse in sehr wenig Wasser gelöst, filtriert und mit Essigsäure gefällt; zur Entfernung etwa beigemengter o.o'-Azoxyphenoxyessigsäure löst man die Fällung in heißem, stark verdünntem Alkohol, fällt mit Silbernitrat, filtriert den aus dem Silbersalz der o.o'-Azophenoxyessigsäure bestehenden Niederschlag sofort ab und zerlegt ihn mit Salzsäure in warmem wäßrigem Alkohol (THATE, *J. pr.* [2] **29**, 153, 161). — Orangefarbene Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Wird bei 110° wasserfrei und ziegelrot. F: 162°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Na_2C_{16}H_{12}O_6N_2 + 3H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz. — $K_2C_{16}H_{12}O_6N_2 + 3H_2O$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser durch Alkohol). Äußerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_6N_2 + 3H_2O$. Amorph. Explodiert bei raschem Erhitzen oberhalb 170°. Schwer löslich. — $CaC_{16}H_{12}O_6N_2 + 8H_2O$. Roter Niederschlag; goldrote Nadeln (aus heißem Wasser). — $BaC_{16}H_{12}O_6N_2 + 2H_2O$. Gelbrote Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem in warmem Alkohol suspendierten Silbersalz der o.o'-Azophenoxyessigsäure und Äthyljodid (THATE, *J. pr.* [2] **29**, 170). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[2-Methoxy-benzolazo]-formaldoxim $C_8H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Glyoxylsäure-[2-methoxy-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 594) und salpetriger Säure (BUSCH, MEUSSDÖRFFER, *J. pr.* [2] **75**, 135). Aus o-Anisoldiazoniumsalz, Malonsäure und salpetriger Säure (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 381). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (Zers.); der Schmelzpunkt schwankt mit der Art des Erhitzens (B., M.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther, Benzol, wenig in Ligroin (B., W.).

[2-Oxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-oxy-phenylhydrazon] $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 594.

[2-Methoxy-benzolazo]-malonsäure $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO_2H)_2$. Vgl. hierzu die Derivate des Mesoxalsäure-[2-methoxy-phenylhydrazons] $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO_2H)_2$, Bd. XV, S. 595.

1-Methoxy-benzol-diazophenylsulfon-(2), o-Anisoldiazophenylsulfon $C_{13}H_{12}O_3N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus o-Anisoldiazoniumsalz und Benzolsulfinsäure (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 314). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

1-Oxy-benzol-diazosulfonsäure-(2), o-Phenoldiazosulfonsäure $C_6H_6O_4N_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$ ist desmotrop mit o-Chinon-monohydrazon-N-sulfonsäure $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 601.

1-Methoxy-benzol-diazosulfonsäure-(2), o-Anisoldiazosulfonsäure $C_7H_8O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt die Lösung von 20 g o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in 300 g Wasser und 35 g 38%iger Salzsäure bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und trägt in eine eisgekühlte Lösung von 50 g Natriumsulfit in 100 g Wasser ein; das ausgefällte Natriumsalz wird sofort abfiltriert (REISENEGGER, *A.* **221**, 318). — $NaC_7H_7O_4N_2S + H_2O$. Gelbe Schuppen (aus Wasser). Wird von Zinkstaub und Essigsäure zum Natriumsalz des 2-[β-Sulfo-hydrazino]-anisols (Bd. XV, S. 595) reduziert.

2-Benzolazo-4-chlor-phenol, 5-Chlor-2-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 186) und Benzoldiazoniumchlorid in stark alkal. Lösung (KRAUSE, *B.* **32**, 126). — Rotgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 365.

(Formel: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH)Cl$; OH, Cl)

3.5.5'-Trichlor-2.2'-dioxy-azobenzol[1]) $C_{12}H_7O_2N_2Cl_3$, s. nebenst. Formel. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine eisessigsaure Lösung von o.o'-Azophenol (S. 91) (BOHN, HEUMANN, *B.* **17**, 275). — Rotgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 235°. Sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Benzol. Wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt.

(Formel: OH, HO, Cl; ·N:N·; Cl, Cl)

3.5.3'.5'-Tetrabrom-2.2'-dioxy-azobenzol[2]) $C_{12}H_6O_2N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o.o'-Azophenol (S. 91) und Brom in äther. Lösung (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* **196**, 346, 348). — Dunkelgelbe Nadeln.

(Formel: Br, OH, HO, Br; ·N:N·; Br, Br)

2-Benzolazo-4-nitro-phenol, 5-Nitro-2-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, Formel I. *B.* Neben dem Dinitro-triphendioxazin (Formel II) (Syst. No. 4633) bei ½—2-tägigem Stehen

I. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH)(NO_2)$ (OH, NO_2)

II. $O_2N \cdot$ … N … O … N … O … $\cdot NO_2$

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HUNTER, BARNES, *Soc.* **1928**, 2056, 2057.

[2]) Diese schon von WESELSKY, BENEDIKT angenommene Konstitution wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von HUNTER, BARNES, *Soc.* **1928** 2057 bestätigt.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

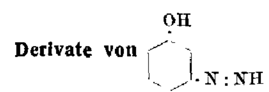
von 4-Nitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 388) mit 1 Mol.-Gew. Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230), gelöst in wenig Eisessig; beim Digerieren des Niederschlages mit Eisessig bei 50° wird 5-Nitro-2-oxy-azobenzol ausgezogen (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 989, 995). — Orangerote Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 150—151°. Leicht löslich in den üblichen Mitteln.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-nitro-phenol], 4′-Brom-5-nitro-2-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_3N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem 4-Brom-benzol-[diazo-(4-nitro-phenyl)-äther]-(1) $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (Syst. No. 2193) durch kurzes Erhitzen auf 80° (DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4017, 4027; vgl. D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534). — Braunrote Nädelchen (aus Benzol). F: 197° (D., H.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Xylol und Äther; unlöslich in Natronlauge, löslich mit intensiv roter Farbe in alkoh. Natriumäthylatlösung; aus dieser Lösung fällt die Substanz beim Ansäuern unverändert wieder aus (D., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (D., H.). Wird durch eine heiße Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zu 4-Brom-anilin und 2.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 549) reduziert (D., H.).

[4-Nitro-phenetol]-⟨2 azo 2⟩-[4-nitro-phenetol], 5.5′-Dinitro-2.2′-diäthoxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von o.o′-Azophenetol (S. 92) in kalte rauchende Salpetersäure, neben X.X-Dinitro-2.2′-diäthoxy-azobenzol (S. 92) (ANDREAE, *J. pr.* [2] **21**, 320). — Bräunlichrote Nadeln (aus Chloroform). F: 284—285°. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Löslich in 150 Tln. kochendem Chloroform und in 180 Tln. kochendem Benzol, unlöslich in siedendem Alkohol; unzersetzt löslich mit hellroter Farbe in kalter konzentrierter Schwefelsäure. Wird beim Erhitzen mit Alkalien, Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen. — Liefert mit alkoh. Schwefelammonium 5.5′-Dinitro-2.2′-diäthoxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 595).

4.6-Dinitro-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(2), 4.6-Dinitro-phenol-diazosulfonsäure-(2) $C_6H_4O_8N_4S$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3.5-Dinitro-benzochinon-(1.2)-hydrazon-(1)-N-sulfonsäure, Bd. VII, S. 609.

2.2′-Bis-methylmercapto-azobenzol $C_{14}H_{14}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrochemische Reduktion von Methyl-[2-nitro-phenyl]-sulfid (Bd. VI, S. 337) in siedender wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BRAND, *B.* **42**, 3466). Aus 2.2′-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 595) in siedender alkoholischer Lösung durch Oxydation mit Luft oder Quecksilberoxyd (B.). — Krystalle (aus Alkohol, Essigester oder Benzol). F: 156—158°. Schwer löslich in heißem Alkohol, kaltem Benzol, kaltem Essigester. — Gibt in Chloroformlösung mit Chlorwasserstoff blaue Krystalle eines HCl-Additionsproduktes, die an der Luft bald Chlorwasserstoff verlieren und rot werden. Gibt mit Natriumhydrosulfid 2.2′-Bis-methylmercapto-hydrazobenzol.



3-Benzolazo-phenol, 3-Oxy-azobenzol, m-Oxy-azobenzol $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methoxy-azobenzol (S. 95) mit 6—7 Tln. Aluminiumchlorid auf 90—95°; zur Reinigung führt man die Verbindung in 3-Benzoyloxy-azobenzol über, krystallisiert dieses aus Petroläther um und verseift es dann durch Kochen mit der theoretischen Menge alkoh. Kali (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4102). — Bernsteingelbe prismatische Stäbchen (aus Benzol). Erweicht bei 112°, schmilzt bei 114—116°, wird aber erst bei 116—117° völlig klar (J., H.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in warmem Ligroin (J., H.); löslich in 1200—1300 Tln. siedendem Wasser (PRAGER, *C.* **1904** II, 164). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *B.* **36**, 4109. Löslich in verd. Natronlauge mit tieforangeroter Farbe, ebenso in konz. Salzsäure, unlöslich in Sodalösung (J., H.). Über Salzbildung mit Säuren und Basen und über das Ammoniakbindungsvermögen in nicht ionisierenden Lösungsmitteln vgl. J., H., *B.* **36**, 4105. — Durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht 3-Oxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 596); mit salzsaurer Zinnchlorürlösung wird 2-Oxy-benzidin (Bd. XIII, S. 690) gebildet (J., H.). Liefert durch Kuppelung mit diazotiertem 4-Brom-anilin 3-Benzolazo-4-[4-brom-benzolazo]-phenol (S. 128) (J., H.). Tinktorielles Verhalten zur Wollfaser: J., H.; P. — $C_{12}H_{10}ON_2 + HCl$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Benzollösung des 3-Oxy-azobenzols

(J., H.). Rotbrauner Niederschlag. Luftbeständig. — $2C_{12}H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braunviolette Täfelchen (J., H.).

3-Benzolazo-phenol-methyläther, 3-Benzolazo-anisol, 3-Methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotieren von 3-Methoxy-4-amino-azobenzol (Syst. No. 2185) in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und Verkochen der Lösung (Jacobson, Hönigsberger, *B.* **36**, 4099). — Orangerote vierseitige Tafeln (aus Methylalkohol). F: 32,5—33,5°; Erstarrungspunkt: 32,7—32,8°; Kp_{15}: 193—193,5° (korr.); leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther (J., H., *B.* **36**, 4099). — Liefert in alkoh. Suspension durch Reduktion mit Zinnchlorür hauptsächlich 2-Methoxy-benzidin (Bd. XIII, S. 690), neben geringen Mengen eines Orthosemidins (J., H., *B.* **36**, 4076). — $2C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismatische Stäbe mit blauem Oberflächenschimmer (J., H., *B.* **36**, 4108).

3-Benzolazo-phenol-äthyläther, 3-Benzolazo-phenetol, 3-Äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man diazotiert 3-Äthoxy-4-amino-azobenzol (Syst. No. 2185) in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung und verkocht die Diazolösung (J., H., *B.* **36**, 4099). Aus 3-Oxy-azobenzol mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (J., H.). — Vierseitige schiefwinklige Tafeln. F: 63,5—64°. Kp_{22}: ca. 200°. — Gibt mit Zinkstaub und alkoh. Alkali 3-Äthoxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 596).

3-Benzolazo-phenol-acetat, 3-Acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3-Oxy-azobenzol (S. 94) mit Essigsäureanhydrid (J., H., *B.* **36**, 4104). — Orangefarbene schiefwinklige Platten (aus Petroläther). F: 67,5°.

3-Benzolazo-phenol-benzoat, 3-Benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung von 3-Oxy-azobenzol in überschüssiger Natronlauge mit Benzoylchlorid in der Kälte (J., H., *B.* **36**, 4104). — Schiefabgeschnittene orangerote Platten (aus Petroläther). F: 91,5—92°.

Phenol-⟨3 azo 3⟩-phenol, 3.3'-Dioxy-azobenzol, m.m'-Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 3-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 222) mit Ätzkali und etwas Wasser (Willstätter, Benz, *B.* **39**, 3503). Durch elektrochemische Reduktion von 3-Nitro-phenol in Gegenwart von Natriumacetat (Klappert, *Z. El. Ch.* **8**, 791). Man diazotiert 10 g 3.3'-Diamino-azobenzol (Syst. No. 2172) in 300 ccm verd. Schwefelsäure (D: 1,07) mit der berechneten Menge Natriumnitrit bei höchstens +3°, gießt die Diazoniumsulfatlösung in das gleiche Volumen siedender verdünnter Schwefelsäure (D: 1,05) und kocht nach Beendigung der Stickstoffentwicklung noch einige Minuten (Elbs, Kirsch, *J. pr.* [2] **67**, 266). — Hellbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 205°; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton, sehr wenig in Wasser, Benzol, Petroläther; braungelb löslich in Sodalösung (E., K.). Reagiert in äther. Lösung nicht mit Silberoxyd; absorbiert im exsiccatortrocknen Zustand Ammoniak unter Rotbraunfärbung (W., B.). Läßt sich durch Kochen mit Zinkstaub und Wasser und Eingießen der entfärbten Mischung in rauchende Salzsäure in 2.2'-Dioxy-benzidin (Bd. XIII, S. 807) überführen (E., K.). — Bariumsalz. Gelb. Leicht löslich in Wasser (E., K.).

HO—⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩—OH

Anisol-⟨3 azo 3⟩-anisol, 3.3'-Dimethoxy-azobenzol, m.m'-Azoanisol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Destillation von m.m'-Azoxyanisol (Syst. No. 2212) mit Eisenfeile (Rotarski, *B.* **41**, 865). — F: 73—74°.

Phenetol-⟨3 azo 3⟩-phenetol, 3.3'-Diäthoxy-azobenzol, m.m'-Azophenetol $C_{16}H_{18}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 224) mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung (Buchstab, *J. pr.* [2] **29**, 299). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 91°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und konz. Salzsäure. — Liefert mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung m.m'-Hydrazo-phenetol (Bd. XV, S. 596).

3.3'-Diacetoxy-azobenzol $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von m.m'-Azophenol mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat (Elbs, Kirsch, *J. pr.* [2] **67**, 267). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in heißem Alkohol in Benzol, und Eisessig, unlöslich in Wasser.

3.3'-Dibenzoyloxy-azobenzol $C_{26}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m.m'-Azophenol durch Benzoylieren nach Schotten-Baumann (E., K., *J. pr.* [2] **67**, 267). — Gelbbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 129°.

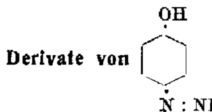
[3-Oxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[3-oxy-phenylhydrazon] $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 596.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10–11, § 12a.

Phenol-⟨3 azo 3⟩-[4(?)-nitro-phenol], 6(?)-Nitro-3.3′-dioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim tropfenweisen Versetzen einer Lösung von m.m′-Azophenol in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung (Elbs, Kirsch, *J. pr.* [2] **67**, 268). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert, mit Zinkstaub und siedendem Wasser reduziert, beim Eingießen der Lösung in rauchende Salzsäure 4.5(?).4′-Triamino-2.2′-dioxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 807).

HO OH
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NO₂(?)

6(?)-Nitro-3.3′-diacetoxy-azobenzol $C_{16}H_{13}O_6N_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Nitrieren von 3.3′-Diacetoxy-azobenzol (S. 95) in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,48) unter Kühlung (Elbs, Kirsch, *J. pr.* [2] **67**, 268). Beim Kochen von 6(?)-Nitro-3.3′-dioxy-azobenzol mit Essigsäureanhydrid (E., K.). — Braungelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol. — Wird durch siedende Kalilauge leicht verseift.

Derivate von 

γ-[4-Methoxy-benzolazo]-γ-nitro-α-propylen $C_{10}H_{11}O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu [α-Nitro-allyliden]-4-methoxy-phenylhydrazin $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 599.

γ-[4-Äthoxy-benzolazo]-γ-nitro-α-propylen $C_{11}H_{13}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu [α-Nitro-allyliden]-4-äthoxy-phenylhydrazin $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 599.

4-Benzolazo-phenol, 4-Oxy-azobenzol, p-Oxy-azobenzol $C_{12}H_{10}ON_2$ = ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH. Zur Konstitution (Frage der Desmotropie: p-Oxy-azobenzol ⟷ p-Chinon-mono-phenylhydrazon) s. die Literatur-Zusammenstellung auf S. 90.

Bildung. Neben Azophenin (Bd. XIV, S. 140) beim Erwärmen von 4-Nitroso-phenol (p-Chinon-monoxim, Bd. VII, S. 622) mit der dreifachen Menge Anilinacetat auf dem Wasserbade (Kimich, *B.* **8**, 1027). Aus p-Chinon-mono-acetylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 237) beim Erhitzen mit Eisessig (Auwers, Eisenlohr, *A.* **369**, 242). Aus p-Chinon-mono-benzoylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 252) beim Erhitzen mit Eisessig (Au., Ei., *A.* **369**, 242), beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure sowie beim Stehen mit konz. Schwefelsäure oder alkoh. Kalilauge (Mc Pherson, *B.* **28**, 2417; *Am.* **22**, 369). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) mit ca. 2 Tln. (Griess, *A.* **154**, 211), besser mit 3 Tln. (Tschirwinski, Ж. **5**, 215) Ätzkali. Entsteht neben 2.4-Bis-benzolazophenol, wenn eine wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumnitrat einige Zeit mit Bariumcarbonat in Berührung bleibt (Griess, *A.* **137**, 84; vgl. Kekulé, Hidegh, *B.* **3**, 234). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Diazobenzol auf 1 Mol.-Gew. Phenol in alkal. Lösung (Ke., Hi., *B.* **3**, 234; Mazzara, *G.* **9**, 424; *J.* **1879**, 465; Vignon, *C. r.* **138**, 1278; *Bl.* [3] **31**, 764; Oddo, Puxeddu, *B.* **38**, 2755). Beim Erwärmen von Azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit konz. Schwefelsäure (Wallach, Belli, *B.* **13**, 525; W., Kiepenheuer, *B.* **14**, 2617) neben wenig 2-Oxy-azobenzol (Bamberger, *B.* **33**, 3192) und anderen Produkten (Lachman, *Am. Soc.* **24**, 1181). Durch Erhitzen von Azoxybenzol in Kohlendioxyd auf 240—250°, neben 2-Oxy-azobenzol und anderen Produkten (Knipscheer, *R.* **22**, 6). Aus Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und Phenol in der Wärme (Heumann, Oeconomides, *B.* **20**, 372; vgl. B. Fischer, Michaelis, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 548). Aus [4-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (Syst. No. 2350) und Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung, neben [3-Benzolazo-4-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd (Syst. No. 2356) (Dimroth, *B.* **35**, 2862).

Darstellung. Man diazotiert 10 g Anilin in 22 ccm 38%iger Salzsäure mit 50 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung und trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Eis gekühlte Lösung von 10 g Phenol in 45 ccm 20%iger Natronlauge ein (Oddo, Puxeddu, *B.* **38**, 2755).

Physikalische Eigenschaften. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 152° (Wallach, Kiepenheuer, *B.* **14**, 2617). Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ohne Verpuffung (Griess, *A.* **137**, 86). Destilliert unter 20 mm Druck bei 220—230° zum großen Teil unzersetzt (Jacobson, *A.* **369**, 32 Anm.). 1 Liter Wasser löst bei 25° 0,0225 g (Farmer, *Soc.* **79**, 863). Löslich in 1200—1300 Tln. siedendem Wasser (Prager, *C.* **1904** II, 164). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (Griess, *A.* **137**, 85). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe (Grandmougin, Freimann, *J. pr.* [2] **78**, 387). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **12**, 697; in Naphthalin: Au., Orton, *Ph. Ch.* **21**, 358; in p-Dibrom-benzol: Au., Mann, *B.* **33**, 1308. Absorptionsspektrum von 4-Oxy-azobenzol in alkoh. Lösung: Tuck, *Soc.* **91**, 450; vgl. Auwers, *A.* **360**, 22; in alkalisch-alkoholischer Lösung: Tuck; Hewitt, Mitchell, *Soc.* **91**, 1264; in konz. Salzsäure: Tuck; in konz. Schwefel-

säure: HANTZSCH, *B.* **42**, 2132. Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4163; GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1164. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1508,5 Cal., bei konstantem Druck: 1509,1 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 298). Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3092; in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 233. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (ermittelt aus dem Grad der Hydrolyse des Bariumsalzes): $4,9 \times 10^{-9}$ (FARMER, *Soc.* **79**, 870). Reagiert deutlich sauer gegen Lackmus (GO., KÖ., ST., *B.* **41**, 1158). Gibt beim Überleiten von trocknem Ammoniak das Salz $NH_4C_{12}H_9ON_2$ (GO., KÖ., ST., *B.* **41**, 1158; KORCZYŃSKI, *C.* **1909 II**, 805). Verbindet sich auch in Benzollösung (GO., KÖ., ST.) oder Toluollösung (HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 239, 2725) mit Ammoniak. Löst sich leicht in wäßr. Ammoniak unter Salzbildung, jedoch läßt sich aus dieser Lösung durch Eindampfen das Salz nicht gewinnen, da hierbei alles Ammoniak entweicht (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3095; vgl. GORKE, KÖPPE, STAIGER). Löst sich in verd. Natronlauge; aus dieser Lösung wird durch konz. Natronlauge das Salz $NaC_{12}H_9ON_2 + 3H_2O$ gefällt (FA., HA., *B.* **32**, 3093). Kaliumcarbonat wird in wäßr. Lösung durch 4-Oxy-azobenzol nicht zersetzt (GRIESS, *A.* **137**, 86). Beim Behandeln von 4-Oxy-azobenzol mit trocknem Chlorwasserstoff bei 15—16° entsteht die Verbindung $C_{12}H_{10}ON_2 + 2HCl$ (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4380; vgl. HANTZSCH, *B.* **42**, 2134). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung von 4-Oxy-azobenzol, beim Zusammenreiben von 4-Oxy-azobenzol mit konz. Salzsäure, sowie beim Versetzen einer Eisessiglösung von 4-Oxy-azobenzol mit überschüssiger Salzsäure wird die Verbindung $C_{12}H_{10}ON_2 + HCl$ erhalten (HEWITT, POPE, *B.* **30**, 1624). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in die äther. Lösung von 4-Oxy-azobenzol wird die Verbindung $C_{12}H_{10}ON_2 + HBr$ gefällt (HANTZSCH, *B.* **42**, 2134).

Chemisches Verhalten. 4-Oxy-azobenzol verharzt bei 1-stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 250° vollständig (KNIPSCHEER, *R.* **22**, 10). Liefert bei der Reduktion mit alkoh. Ammoniumhydrosulfid oder mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Anilin (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4110, 4111). Die Überführung in 4-Amino-phenol gelingt auch, wenn man 1 Tl. 4-Oxy-azobenzol mit ca. $1^1/_2$ Tln. Schwefelnatrium und ca. $^1/_2$ Tl. Ätznatron auf 180° erhitzt (VIDAL, D. R. P. 95755; *C.* **1898 I**, 813). Überführung von 4-Oxy-azobenzol in einen schwarzen Schwefelfarbstoff: JUNIUS, VIDAL, D. R. P. 169856; *C.* **1906 I**, 1811. Beim Erhitzen von 4-Oxy-azobenzol mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 100° werden unter Stickstoffentwicklung 4-Amino-phenol, Anilin und Benzol erhalten (ODDO, PUXEDDU, *B.* **38**, 2755; *G.* **35 II**, 603). Durch Bromierung von 4-Oxy-azobenzol in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht 3.5-Dibrom-4-oxy-azobenzol (S. 120) (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 713, 810), bei Abwesenheit von Natriumacetat erhält man 3.5.4'-Tribrom-4-oxy-azobenzol (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 810). 4-Oxy-azobenzol liefert mit Salpetersäure (D: 1,2) 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) (WALLACH, KIEPENHEUER, *B.* **14**, 2618; BOHN, HEUMANN, *B.* **15**, 3039). TSCHIRWINSKI (Ж. **5**, 216; *B.* **6**, 560) erhielt bei der Einw. von Salpetersäure unter nicht näher angegebenen Bedingungen Pikrinsäure. Durchtränkt man 10 g gepulvertes 4-Oxy-azobenzol mit einem kaltem Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,36) und 60 ccm Wasser, erwärmt vorsichtig auf 40° und gießt, wenn die Schmelze dick wird, in kaltes Wasser, so erhält man 3-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) (HEWITT, *Soc.* **77**, 99). Übergießt man die im Kältegemisch befindliche Lösung von 2 Tln. 4-Oxy-azobenzol in 15 Tln. konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch aus 1 Tl. 50%iger Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure, so werden 4'-Nitro- und 2'.4'-Dinitro-4-oxy-azobenzol (S. 100) gebildet; letztere Verbindung erhält man als Hauptprodukt, wenn man 4-Oxy-azobenzol unter sonst gleichen Bedingungen mit der doppelten Menge Salpetersäure behandelt (NOELTING, *B.* **20**, 2997). Beim Erwärmen von 4-Oxy-azobenzol mit der 3- bis 4-fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 272) (TSCHIRWINSKI, Ж. **5**, 217; *B.* **6**, 561; vgl. LIMPRICHT, *A.* **263**, 240). Durch Erwärmen gleicher Teile 4-Oxy-azobenzol und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und Einrühren des erkalteten Reaktionsproduktes in Wasser werden 4-Chlor-azobenzol (S. 36) und Phosphorsäure-tris-[4-benzolazo-phenylester] (S. 105) erhalten (HEUMANN, PAGANINI, *B.* **23**, 3552; vgl. KEKULÉ, HIDEGH, *B.* **3**, 235; WALLACH, BELLI, *B.* **13**, 526; WALLACH, KIEPENHEUER, *B.* **14**, 2618).

Durch Einw. von Chloroform und Natronlauge auf 4-Oxy-azobenzol entsteht 5-Benzolazo-salicylaldehyd (S. 216) (BORSCHE, *B.* **33**, 1325). 4-Oxy-azobenzol liefert mit Methyljodid in Gegenwart von methylalkoholischem Kali (SCICHILONE, *G.* **12**, 110), mit Dimethylsulfat und Kalilauge (COLOMBANO, *R. A. L.* [5] **16 II**, 458; *G.* **37 II**, 474) oder mit Diazomethan in Benzol (SMITH, *Soc.* **93**, 845) 4-Methoxy-azobenzol (S. 100). Essigsäureanhydrid erzeugt 4-Acetoxy-azobenzol (S. 102) (WALLACH, KIEPENHEUER, *B.* **14**, 2617; HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4161). Mit Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat entsteht 4-[Benzolsulfonyloxy]-azobenzol (S. 104) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 387). 4-Oxy-azobenzol liefert mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in der Kälte 4-Anilinoformyloxy-azobenzol (S. 104) (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1099, 1100, 1107; vgl. G., ROSELL, *B.* **23**, 488).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Erhitzt man 4-Oxy-azobenzol mit 2 Mol.-Gew. 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und $3^1/_2$ At.-Gew. Schwefel auf 180—190°, so entsteht unter Entwicklung von Ammoniak und Abspaltung von Anilin ein schwefelhaltiges farbloses Produkt, das, mit weiteren Schwefelmengen auf 220° erhitzt, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff einen schwarzen Farbstoff liefert (RIS, *B.* **33**, 796; GEIGY & Co., D. R. P. 122827, 122850; *C.* **1901** II, 383, 566). 4-Oxy-azobenzol vereinigt sich in absolut-alkoholischer Lösung mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) ziemlich glatt zu 6-Benzolazo-4'.4''-bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ (Syst. No. 2185) (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2861, 2872). Beim Versetzen der Lösung von 4-Oxy-azobenzol in Kalilauge mit wäßr. Benzoldiazoniumsalzlösung entsteht 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) (GRIESS, *B.* **9**, 627; VIGNON, *C. r.* **138**, 1278; *Bl.* [3] **31**, 765). Verwendung von 4-Oxy-azobenzol zur Darstellung eines basischen Azofarbstoffes durch Behandeln mit Formaldehyd und Piperidin: BAYER & Co., D. R. P. 95546; *Frdl.* **5**, 555.

Verhalten von 4-Oxy-azobenzol zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4227; **36**, 3010; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** II, 162; *B.* **36**, 3788; PRAGER, *C.* **1904** II, 164.

Salze. $NH_4C_{12}H_9ON_2$. *B.* Beim langsamen Erkalten einer in der Hitze mit 4-Oxy-azobenzol und Ammoniak gesättigten wäßr. Lösung (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1158). Beim Überleiten von Ammoniak über trocknes 4-Oxy-azobenzol (G., K., ST.; KORCZYŃSKI, *C.* **1909** II, 805). Rote Nadeln. — $NaC_{12}H_9ON_2 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser) (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3093). — $AgC_{12}H_9ON_2$. Gelber bisweilen scharlachroter amorpher Niederschlag. Verpufft bei 100° (GRIESS, *A.* **137**, 86).

$C_{12}H_{10}ON_2 + HCl$. Rote Nädelchen. Schmilzt bei 169° unter Zersetzung; gibt an Wasser alle Salzsäure ab (HEWITT, POPE, *B.* **30**, 1625). — $C_{12}H_{10}ON_2 + 2HCl$. Dunkelrubinrot (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4380); violett (HANTZSCH, *B.* **42**, 2134). — $C_{12}H_{10}ON_2 + HBr$. Violette Krystalle (HANTZSCH, *B.* **42**, 2134).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2'-Chlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 30 g salpetersaurem 2-Chlor-anilin in $2^1/_2$ l Wasser mit 24 g Phenol und fügt eine Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 4 l Wasser hinzu; man filtriert nach 20 Stdn., kocht den Filterrückstand mit verd. Ammoniak aus und fällt die ammoniakalische Lösung durch verd. Salzsäure (HEWITT, *B.* **26**, 2975). — Wird aus alkoholischer oder essigsaurer Lösung durch Wasser in hellgelben Nadeln gefällt, die $^1/_2$ H_2O enthalten; diese erweichen bei schnellem Erhitzen gegen 74° und schmelzen zwischen 80° und 85°; wird beim Stehen über Schwefelsäure sowie beim Erhitzen auf 70° wasserfrei, färbt sich hierbei rot und schmilzt dann bei 96° (H., *B.* **28**, 799). Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien, wird aus diesen Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt (H., *B.* **26**, 2976). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 360. — $Ba(C_{12}H_8ON_2Cl)_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus viel heißem Wasser) (H., *B.* **28**, 800). — $C_{12}H_9ON_2Cl + HCl$. Dunkelrote Prismen. Schmilzt gegen 135°; Wasser zersetzt unter Bildung von wasserhaltigem 2'-Chlor-4-oxy-azobenzol (H., POPE, *B.* **30**, 1625).

Cl

$\bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot OH$

2'-Chlor-x-nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_3N_3Cl = O_2N \cdot C_{12}H_7N_2Cl \cdot OH$. *B.* Aus 2'-Chlor-4-oxy-azobenzol und überschüssiger rauchender Salpetersäure (H., *B.* **28**, 801). — Nadeln (aus Aceton). F: 158°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 3'-Chlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin und Phenol (HEWITT, *B.* **26**, 2975). — Scheidet sich aus alkoholischer oder essigsaurer Lösung auf Zusatz von Wasser in violetten Nadeln ab, die $^1/_2$ H_2O enthalten und beim Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 80° unter Gelbfärbung wasserfrei werden; krystallisiert aus heißer alkoholischer Lösung in wasserfreien gelben Blättchen (H., *B.* **28**, 801). Schmilzt wasserfrei bei 135° (H., *B.* **26**, 2977). 3'-Chlor-4-oxy-azobenzol löst sich leicht mit hellgelber Farbe in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (H., *B.* **26**, 2977). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 360. — $Ba(C_{12}H_8ON_2Cl)_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser) (H., *B.* **28**, 801). — $C_{12}H_9ON_2Cl + HCl$. Dunkelrote Nädelchen. Schmilzt bei 162—164° unter Zersetzung; Wasser scheidet krystallwasserhaltiges 3'-Chlor-4-oxy-azobenzol aus (H., POPE, *B.* **30**, 1625).

Cl

$\bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot OH$

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Chlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Cl = Cl \cdot \bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Phenol (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* **20**, 906). Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und Phenol (HEWITT, *B.* **26**, 2978). — Rotgelbe Nädelchen (aus Chloroform). F: 157° (korr.) (FOX, HEW., *Soc.* **93**, 340). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 361. — $C_{12}H_9ON_2Cl + HCl$. Rote Prismen (HEW., POPE, *B.* **30**, 1926).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2'-Brom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eingießen einer Lösung von 2-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) (bereitet aus 20,2 g 2-Brom-anilin + 30 g konz. Salzsäure + 500 ccm Wasser und 9 g Natriumnitrit) in eine gut gekühlte Lösung von 10 g Phenol in 1 l Wasser; man fügt 40 g Natriumacetat hinzu, kocht den nach eintägigem Stehen erhaltenen Niederschlag wiederholt mit verd. Ammoniak aus und fällt die Lösung durch Kohlendioxyd (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2114). — Gelbe Krystalle mit $^1/_2$ H_2O, die gegen 85° schmelzen (H., M., P.). Geht durch gelindes Erwärmen in die rote krystallwasserfreie Form vom Schmelzpunkt 97° über; diese wird auch durch Krystallisation aus Toluol + Ligroin erhalten (H., M., P.). Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Aceton und Nitrobenzol (H., M., P.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 361. — $C_{12}H_9ON_2Br + HCl$. Dunkelrot. Schmilzt bei 116—127° unter Abspaltung von HCl (H., M., P.).

Formel: (Br)C₆H₄·N:N·C₆H₄·OH

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 3'-Brom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-anilin und alkal. Phenollösung (HEWITT, *B.* **28**, 802). — Scheidet sich aus alkoholischer oder essigsaurer Lösung auf Zusatz von Wasser in dunkelvioletten Blättchen ab, die $^1/_2$ H_2O enthalten und bei 80° unter Gelbfärbung wasserfrei werden (H.). Krystallisiert aus siedendem Alkohol in hellgelben wasserfreien Blättchen (H.). Schmilzt wasserfrei bei 136° (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2123), 139—140° (JACOBSON, FRANZ, ZAAR, *B.* **36**, 3867). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton (H.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 361. — $Ba(C_{12}H_8ON_2Br)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (H.).

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4'-Brom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2'-Brom-4-oxy-azobenzols. — Braunrote Nadeln (aus Toluol). F: 162° (korr.) (FOX, HEWITT, *Soc.* **93**, 340). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2116). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 361. — $C_{12}H_9ON_2Br + HCl$. Hellroter Niederschlag. F: 171—177° (H., M., P.).

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2'.4'.6'-Tribrom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_7ON_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-anilin durch Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Kuppeln der entstandenen Diazoverbindung mit Phenol in Sodalösung (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 813). — Orangerote Prismen (aus Eisessig). F: 168,5°; leicht löslich in Alkohol (HE., A.). Leitfähigkeit in Pyridin: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 233.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppelung von diazotiertem 2-Nitro-anilin mit Phenol (NOELTING, *B.* **20**, 2998). Aus 1,8 g salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) in 20 ccm Wasser und etwas Salzsäure beim Schütteln mit einer Lösung von 1 g Chinon in 20 ccm Alkohol unter Eiskühlung (BORSCHE, *A.* **357**, 175). — *Darst.* Die aus 50 g 2-Nitro-anilin und 80—120 g konz. Salzsäure nach dem Verdünnen auf 1 l mittels $NaNO_2$ bereitete Diazolösung wird in eine durch Zusatz von Eis auf 0° abgekühlte Lösung von 32 g Phenol, 300—400 ccm Wasser und 20—50 ccm Alkohol einfiltriert, worauf man mittels 200—250 g krystallisierten Natriumacetats aussalzt (ELBS, KEIPER, *J. pr.* [2] **67**, 581). — Dunkelrote Nädelchen (aus verd. Methylalkohol). F: 162° bis 163° (B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (N.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1308; in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 361. Bildet kein isolierbares Hydrochlorid (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2121). Liefert in siedender alkoholischer Lösung mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$, gelöst in Wasser, das N-Oxyd des 2-[4-Oxy-phenyl]-benztriazols $C_6H_4\langle{N \atop N(:O)}\rangle N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Syst. No. 3803) (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3931). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkal. Lösung 2-[4-Oxy-phenyl]-benztriazol (Syst. No. 3803) (E., K.).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 3'-Nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Phenol (NOELTING, *B.* **20**, 2998; MELDOLA, HANES, *Chem. N.* **69**, 309). Durch Diazotieren von 3'-Nitro-4-amino-azobenzol und darauffolgendes Verkochen der entstandenen Diazoverbindung mit Wasser (ME., HA., *Chem. N.* **69**, 309). — Tieforangerote Krystalle (aus Toluol). F: 146—147° (N.); 147° (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2121), 159° (ME., HA.). Leicht löslich in Alkohol (N.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 362. — $C_{12}H_9O_3N_3 + HCl$. Niederschlag. F: 167—171° (HE., MOORE, PITT).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$ = $O_2N\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und Phenol in alkal. Lösung (Meldola, *Soc.* **47**, 658). Beim Eintragen von 0,22 g Phenol, gelöst in wenig Alkohol, in die Lösung von 0,5 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) in 30 ccm Wasser unter Kühlung (Bamberger, *B.* **2[illegible]**, 846). Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydrat-(1) und Phenol in absol. Alkohol (B.). Man übergießt die im Kältegemisch befindliche Lösung von 2 Tln. 4-Oxy-azobenzol in 15 Tln. konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch aus 1 Tl. 50%iger Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure (Noelting, *B.* **20**, 2997). — Bordeauxrotbraune diamantglänzende Prismen und goldgelbe Blättchen (aus Toluol). F: 212—213° (B.), 211° (N.), 207° (v. Pechmann, Frobenius, *B.* **27**, 673). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol (Me.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, Orton, *Ph. Ch.* **21**, 362. Lichtabsorption in alkoholischer und in alkoholisch-alkalischer Lösung: Hewitt, Mitchell, *Soc.* **91**, 1264. — Natriumsalz. Bronzeglänzende braune Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B.). — $C_{12}H_9O_3N_3 + HCl$. Dunkelrot. Zersetzt sich zwischen 158° und 167,5° (Hewitt, Moore, Pitt, *B.* **31**, 2122).

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 2′.4′-Dinitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dinitro-anilin und Phenol in alkal. Lösung (Noelting, *B.* **20**, 2998). Man übergießt die im Kältegemisch befindliche Lösung von 2 Tln. 4-Oxy-azobenzol in 15 Tln. konz. Schwefelsäure mit einem Gemisch aus 2 Tln. 50%iger Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure (N., *B.* **20**, 2997). Aus salzsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 489) und Chinon in Alkohol (Borsche, *A.* **357**, 180). — Orangerote Nadeln (aus Toluol); braune Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 185—186° (B.), 200° (N.). Leicht löslich in Alkalien mit blaustichig roter Farbe (B.).

NO_2
$O_2N\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$

4-Benzolazo-phenol-methyläther, 4-Benzolazo-anisol, 4-Methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$ = $\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol, Methyljodid und methylalkoholischem Kali in der Wärme (Scichilone, *G.* **12**, 110). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 4-Oxy-azobenzol in 10%iger Kalilauge (Colombano, *R. A. L.* [5] **16 II**, 458; *G.* **37 II**, 474). Aus 4-Oxy-azobenzol mit Diazomethan in Benzol (Smith, *Soc.* **93**, 845). — Orangerote Krystalle (aus Petroläther); goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 54° (Gorke, Köppe, Staiger, *B.* **41**, 1157), 56° (C.). Kp: 340° (korr.) (Jacobson, *A.* **369**, 33 Anm.). $D^{ca. 75 \; 88}$: 1,12 (G., Kö., St., *B.* **41**, 1166). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (C.). Colorimetrische Untersuchung: G., Kö., St., *B.* **41**, 1164. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1675,6 Cal., bei konstantem Druck: 1676,5 Cal. (Lemoult, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 300). Bindet bei 19° 2 Moleküle Chlorwasserstoff (Korczyński, *B.* **41**, 4380). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Alkohol entstehen 3-Methoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 564), Anilin, p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) und 4-Methoxy-4′-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 503) (Jac., Jaenicke, F. Meyer, *B.* **29**, 2681). — $C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl$. Dunkelrotviolett (Korczyński, *B.* **41**, 4380; vgl. Hantzsch, *B.* **42**, 2134). — $2C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (W. Fischer, Dissert. [Heidelberg 1892], S. 11).

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-methyläther, [3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anisol, 3′-Chlor-4-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Methylierung von 3′-Chlor-4-oxy-azobenzol (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3097). — Gelbe Nadeln. F: 53°.

Cl
$\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-methyläther, [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anisol, 4′-Chlor-4-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Cl$ = $Cl\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4′-Chlor-4-oxy-azobenzol durch Methylierung (Hewitt, Pope, *B.* **30**, 1630). — Gelbe Blättchen. F: 122° (He., P.), 121° (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3096). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol (He., P.). Addiert nicht Benzolsulfinsäure (F., Ha.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-methyläther, [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anisol, 4′-Nitro-4-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$ = $O_2N\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol, Methyljodid und Natriummethylat in Methylalkohol (O. Schmidt, *B.* **38**, 3208). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 157,5—158°; leicht löslich in Äther, Eisessig (O. Sch., *B.* **38**, 3208). — Wird durch rote rauchende Salpetersäure in 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat und 2.4-Dinitro-anisol gespalten (O. Sch., *B.* **38**, 3208, 4022).

4-Benzolazo-phenol-äthyläther, 4-Benzolazo-phenetol, 4-Äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$ = $\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man kocht 40 g 4-Oxy-azobenzol mit einer Lösung von 5 g Natrium in Alkohol und 35 g Äthyljodid 3 Stdn., gibt darauf noch 1 g Natrium und 7 g Äthyljodid hinzu und kocht weitere 2 Stunden (Jacobson, W. Fischer, *B.* **25**, 994).

— Orangefarbene Nadeln mit veilchenblauem Reflex (aus 60—70%igem Alkohol). F: 85° (NAEGELI, *Bl.* [3] 11, 897; GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* 41, 1157). Kp: 325—326° (N.). $D^{ca. 75-88}$: 1,06 (G., K., ST., *B.* 41, 1166). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* 91, 451; vgl. AUWERS, *A.* 360, 21. Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: G., K., ST., *B.* 41, 1164. 4-Äthoxy-azobenzol löst sich in gelinde erwärmter Salzsäure auf; aus der Lösung krystallisiert ein unbeständiges Hydrochlorid (W. FISCHER, Dissertation [Heidelberg 1892], S. 10; HEWITT, POPE, *B.* 30, 1629). — 4-Äthoxy-azobenzol gibt bei der Reduktion mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Lösung 4-Äthoxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 597), Anilin und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] 76, 132). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen Anilin, p-Phenetidin, 3-Äthoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 564) und 4-Äthoxy-4′-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 503) (J., W. FI.; J., FERTSCH, W. FI., *B.* 26, 681; J., HENRICH, KLEIN, *B.* 26, 688; vgl. auch J., *A.* 287, 97; J., TURNBULL, *B.* 31, 891 Anm., 895). — $2 C_{14}H_{14}ON_2 + 2 HCl + AuCl_3$ (W. FISCHER, Dissert. [Heidelberg 1892], S. 11). — $2 C_{14}H_{14}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 185° (W. FI.), 186° (HEWITT, POPE, *B.* 30, 1629).

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 3′-Chlor-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3′-Chlor-4-oxy-azobenzol, alkoh. Natriumäthylat und Äthylbromid beim Kochen am Rückflußkühler (HEWITT, POPE, *B.* 30, 1629). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 51°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert ein hellrotes Chloroplatinat vom Zersetzungspunkt 182°.

Cl
$C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 4′-Chlor-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_2Cl = Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4′-Chlor-4-oxy-azobenzol, alkoh. Natriumäthylat und Äthylbromid im geschlossenen Rohr bei 110° (HEWITT, POPE, *B.* 30, 1630). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°; schwer löslich in kaltem Alkohol und in Ligroin, sonst leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Bildet ein dunkelrotes Chloroplatinat vom Zersetzungspunkt 201°.

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 2′-Brom-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2′-Brom-4-oxy-azobenzol mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat (JACOBSON, FRANZ, ZAAR, *B.* 36, 3864). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 39°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Liefert in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit Zinnchlorür 3′-Brom-4-äthoxy-4′-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 503), 2′-Brom-3-äthoxy-6-amino-diphenylamin [nachgewiesen durch Überführung in 1-[2-Brom-phenyl]-6-äthoxy-benzimidazol (Syst. No. 3509)], 2-Brom-anilin und p-Phenetidin.

Br
$C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-äthyläther, [3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenetol, 3′-Brom-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3′-Brom-4-oxy-azobenzol, Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylat (JACOBSON, FRANZ, ZAAR, *B.* 36, 3868). — Rote Tafeln (aus Ligroin). F: 68°. Leicht löslich in Äther und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 3′-Brom-3-äthoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) neben einem Parasemidin, 3-Brom-anilin und p-Phenetidin.

Br
$C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

4-Benzolazo-phenol-propyläther, 4-Propyloxy-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Dunkelorangerote Nadeln. F: 61° (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* 41, 1157). $D^{ca. 75-88}$: 1,06 (G., K., ST., *B.* 41, 1166). Colorimetrische Untersuchung: G., K., ST., *B.* 41, 1164.

4-Benzolazo-phenol-butyläther, 4-Butyloxy-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Orangerote Blättchen mit Goldglanz. F: 67° (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* 41, 1157). $D^{ca. 75-88}$: 1,03 (G., K., ST., *B.* 41, 1166). Colorimetrische Untersuchung: G., K., ST., *B.* 41, 1164.

4-Benzolazo-phenol-phenyläther, 4-Benzolazo-diphenyläther, 4-Phenoxy-azobenzol $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. Goldgelbe Blättchen. F: 116° (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* 41, 1157). Colorimetrische Untersuchung: G., K., ST., *B.* 41, 1164.

4-Benzolazo-phenol-benzyläther, 4-Benzyloxy-azobenzol $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-azobenzol mit 1½ Mol.-Gew. Benzylchlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (HANTZSCH, GLOVER, *B.* 39, 4160). — Goldgelbe Nadeln. F: 116°. Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Mitteln: H., GL., *B.* 39, 4161.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-phenol-acetat, 4-Acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-azobenzol mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, KIEPENHEUER, *B.* 14, 2617). Aus p-Chinon-mono-acetylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 237) bei längerem Kochen der Lösung in absol. Äther mit Ätzkali (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **40**, 1433, 1435). Wurde in geringer Menge in einem Falle auch beim Kochen von p-Chinon-mono-acetylphenylhydrazon mit Eisessig erhalten (AUWERS, EISENLOHR, *A.* **369**, 242). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 89° (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1157). Siedet oberhalb 360° unter teilweiser Zersetzung (WA., KIE.). Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4161; Go., Kö., St. — Wird durch Alkalien leicht verseift (WA., KIE.). Liefert bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unterhalb 40° neben beträchtlichen Mengen Benzidin hauptsächlich 6.4'-Diamino-3-oxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 691) (JACOBSON, TIGGES, *A.* **303**, 341; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 90960; *Frdl.* 4, 75).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 2'-Chlor-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2'-Chlor-4-oxy-azobenzol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (HEWITT, *B.* **26**, 2977). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

$C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 3'-Chlor-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Chlor-4-oxy-azobenzol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (H., *B.* **26**, 2977). — Gelbrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 92°.

$C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 4'-Chlor-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von 4'-Chlor-4-oxy-azobenzol (H., *B.* **26**, 2978). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

$Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 2'-Brom-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von 2'-Brom-4-oxy-azobenzol (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2115). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigester). F: 89°; unlöslich in Ligroin, löslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

$C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 3'-Brom-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3'-Brom-4-oxy-azobenzol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (HEWITT, *B.* **28**, 802). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester und heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

$C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 4'-Brom-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$ = $Br\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 4'-Brom-4-oxy-azobenzol (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2116). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigester). F: 158°; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Ligroin.

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 2'.4'.6'-Tribrom-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_9O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'.4'.6'-Tribrom-4-oxy-azobenzol mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 814). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 105°.

$C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 2'-Nitro-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1107; AUWERS, *B.* **40**, 2155, 2159; AU., ECKARDT, *A.* **359**, 336; AU., *A.* **360**, 17. — *B.* Aus 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2314). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 109° (Go., BR.).

$C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-acetat, 4'-Nitro-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_4N_3$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Orangefarbene Nadeln. F: 147° (MELDOLA, WILLIAMS, *Chem. N.* **80**, 263).

4-Benzolazo-phenol-propionat, 4-Propionyloxy-azobenzol $C_{15}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. Rötlichgelbe Nädelchen. F: 75° (GORKE, KÖPPE, STAIGER, *B.* **41**, 1157). $D^{ca. 75-88}$: 1,11 (G., K., ST., *B.* **41**, 1166). Colorimetrische Untersuchung: G., K., ST., *B.* **41**, 1164.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-phenol-butyrat, 4-Butyryloxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Orangefarbene Blättchen. F: 77° (G., K., St., *B.* **41**, 1157). $D^{ca. 75-88}$: 1,08 (G., K., St., *B.* **41**, 1166). Colorimetrische Untersuchung: G., K., St., *B.* **41**, 1164.

4-Benzolazo-phenol-benzoat, 4-Benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (McPherson, *B.* **28**, 2416; *Am.* **22**, 368). Beim Erhitzen von 4-Oxy-azobenzol mit Benzoesäureanhydrid (McPh., *B.* **28**, 2416; *Am.* **22**, 368). Aus p-Chinon-mono-benzoylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 252) in trockner ätherischer Lösung beim Schütteln mit gepulvertem Ätzkali (Willstätter, Veraguth, *B.* **40**, 1434). Entsteht bisweilen aus p-Chinon-mono-benzoylphenylhydrazon in kalter alkoholischer Lösung auch bei der Einw. geringer Mengen Natronlauge oder Barytwasser (Auwers, Eisenlohr, *A.* **369**, 216, 239). — Gelbe Blättchen oder Schuppen (aus Alkohol), gelbrote Prismen (aus Äther). F: 136° (Tschirwinski, ЖК. **5**, 216; *B.* **6**, 561; Gorke, Köppe, Staiger, *B.* **41**, 1157), 138° (McPh.; W., V.). Leicht löslich in Toluol, schwer in Äther, noch weniger in Alkohol (Tsch.). Absorptionsspektrum: Tuck, *Soc.* **91**, 451; vgl. Auwers, *A.* **360**, 22. Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: Hantzsch, Glover, *B.* **39**, 4161; Gor., K., St., *B.* **41**, 1164. — Liefert bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure 4-Benzoyloxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 597) (Goldschmidt, Brubacher, *B.* **24**, 2310; McPh.; Au., Ei.). Wird durch konz. Schwefelsäure oder alkoh. Kali in 4-Oxy-azobenzol und Benzoesäure gespalten (McPh.).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 2'-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Chlor-4-oxy-azobenzol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Hewitt, *B.* **26**, 2977). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 131°. Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

(Formel: Cl am Ring in 2-Stellung; ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·C_6H_5)

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 3'-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Schüppchen (aus Alkohol). F: 118° (H., *B.* **26**, 2977).

(Formel: Cl am Ring in 3-Stellung; ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·C_6H_5)

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 4'-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$ = Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·C_6H_5. *B.* Analog derjenigen des 2'-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzols. — Gelbrote Blättchen. F: 154°; schwer löslich in kaltem Alkohol (H., *B.* **26**, 2978).

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 2'-Brom-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Brom-4-oxy-azobenzol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Hewitt, Moore, Pitt, *B.* **31**, 2115). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 122—123°. Unlöslich in Ligroin und Amylalkohol, sonst löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

(Formel: Br am Ring in 2-Stellung; ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·C_6H_5)

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 3'-Brom-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2'-Brom-4-benzoyloxy-azobenzols (Hewitt, *B.* **28**, 803). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°.

(Formel: Br am Ring in 3-Stellung; ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·C_6H_5)

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 4'-Brom-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_2N_2Br$ = Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·C_6H_5. *B.* Beim Kochen von 4'-Brom-4-oxy-azobenzol mit überschüssigem Benzoylchlorid (Hewitt, Moore, Pitt, *B.* **31**, 2116). — Hellgelbe Blättchen. F: 166°. Unlöslich in Ligroin, sonst löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 2'.4'.6'-Tribrom-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{11}O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'.4'.6'-Tribrom-4-oxy-azobenzol, Benzoylchlorid und Natronlauge (Hewitt, Aston, *Soc.* **77**, 814). — Orangegelbe Prismen (aus Amylalkohol). F: 132°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

(Formel: Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·C_6H_5, mit Br in 2- und 6-Stellung)

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzoat, 4'-Nitro-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_4N_3 = O_2N$·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO·$C_6H_5$. Orangefarbene Nadeln. F: 195° (Meldola, Williams, *Chem. N.* **80**, 263).

4-Benzolazo-phenol-O-carbonsäureäthylester, 4-[Carbäthoxy-oxy]-azobenzol $C_{15}H_{14}O_3N_2$ = ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·O·CO_2·C_2H_5. *B.* Aus p-Chinon-mono-carbäthoxyphenylhydrazon (Bd. XV, S. 283) in absolut-ätherischer Lösung durch Schütteln mit gepulvertem Ätzkali (Willstätter, Veraguth, *B.* **40**, 1436). Aus dem Natriumsalz des 4-Oxy-azobenzols

und Chlorameisensäureäthylester (W., V.). — Vierseitige orangerote Prismen mit stumpfen Pyramidenendflächen. F: 82—83°. Leicht löslich in Äther und heißem Ligroin, Benzol, siedendem Alkohol und Chloroform, mäßig löslich in kaltem Eisessig; die Lösungen sind gelb. Beständig gegen Phenylhydrazin.

4-Benzolazo-phenol-O-carbonsäureanilid, Carbanilsäureester des 4-Benzolazo-phenols, 4-Anilinoformyloxy-azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1107; vgl. G., ROSELL, *B.* **23**, 489). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 157°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G., L.-B.). — Salzsaures Zinnchlorür bewirkt Spaltung in Anilin, Kohlendioxyd und 4-Amino-phenol (G., R.). Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 4-[Anilinoformyloxy]-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 598) (G., R.). Wird durch alkoh. Kali sofort in 4-Oxy-azobenzol, Kohlendioxyd und Anilin zerlegt (G., R.).

4-Benzolazo-phenol-O-[carbonsäure-o-toluidid], o-Tolyl-carbamidsäureester des 4-Benzolazo-phenols, 4-[o-Toluidinoformyl-oxy]-azobenzol $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol und o-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1108). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 152°.

4-Benzolazo-phenol-O-[carbonsäure-p-toluidid], p-Tolyl-carbamidsäureester des 4-Benzolazo-phenols, 4-[p-Toluidinoformyl-oxy]-azobenzol $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol und p-Tolylisocyanat (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1108). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170,5°.

4-Benzolazo-phenol-O-[carbonsäure-α-naphthylamid], α-Naphthyl-carbamidsäureester des 4-Benzolazo-phenols, 4-[α-Naphthylaminoformyl-oxy]-azobenzol $C_{23}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol und α-Naphthylisocyanat bei 170° (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 492). — F: 149°.

4-Benzolazo-phenoxyessigsäure, 4-[Carboxy-methoxy]-azobenzol $C_{14}H_{12}O_3N_2 =$ ⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol und Chloressigsäure durch Eindampfen in alkal. Lösung (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3936). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 193°. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von 8%iger Salzsäure im Druckrohr bei 140° unter Bildung von 4-Oxy-azobenzol gespalten. — $NaC_{14}H_{11}O_3N_2$. Orangerot.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_3N_2$ vom Schmelzpunkt 225° [möglicherweise p-Amino-anilino-phenoxyessigsäure $H_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$]. *B.* Durch Reduktion der freien 4-Benzolazo-phenoxyessigsäure in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure (M., SCH., *B.* **34**, 3939). — F: 225°. Löslich in Säuren und Alkalien.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_3N_2$ vom Schmelzpunkt 239° [möglicherweise 4-Phenylhydrazino-phenoxyessigsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$]. *B.* Durch Reduktion des Natriumsalzes der 4-Benzolazo-phenoxyessigsäure in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure (M., SCH., *B.* **34**, 3939). — Nadeln. F: 239°. — $Ba(C_{14}H_{13}O_3N_2)_2$. Blättchen (aus Wasser).

4-Benzolazo-phenoxyessigsäure-äthylester, 4-[Carbäthoxy-methoxy]-azobenzol $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 4-Benzolazo-phenoxyessigsäure (M., SCH., *B.* **34**, 3937). — Grünliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 70°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenoxyessigsäure, 4′-Nitro-4-[carboxy-methoxy]-azobenzol $C_{14}H_{11}O_5N_3 = O_2N\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge aus 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol und Chloressigsäure in alkal. Lösung (M., SCH., *B.* **34**, 3938). — Rote Nadeln. F: 205°. — $NaC_{14}H_{10}O_5N_3$. Veilchenblaue Kryställchen.

4-Benzolazo-phenol-benzolsulfonat, 4-Benzolsulfonyloxy-azobenzol $C_{18}H_{14}O_3N_2S =$ ⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol, Benzolsulfochlorid und Sodalösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 387). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 2′-Chlor-4-benzolsulfonyloxy-azobenzol $C_{18}H_{13}O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung des 2′-Chlor-4-oxy-azobenzols mit Benzolsulfochlorid (HEWITT, *B.* **28**, 800). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 74°.

Cl
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 3′-Chlor-4-benzolsulfonyloxy-azobenzol $C_{18}H_{13}O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2′-Chlor-4-benzolsulfonyloxy-azobenzols. — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 97° (H., *B.* **28**, 802).

Cl
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 2′-Brom-4-benzolsulfonyloxy-azobenzol $C_{18}H_{13}O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2′-Chlor-4-benzolsulfonyloxy-azobenzols. — F: 69°; unlöslich in Ligroin (H., MOORE, PITT, *B.* **31**, 2116).

Br
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 3'-Brom-4-benzolsulfonyloxy-azobenzol $C_{18}H_{13}O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2'-Chlor-4-benzolsulfonyloxy-azobenzols. — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (H., *B.* **28**, 803).

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 4'-Brom-4-[benzolsulfonyloxy]-azobenzol $C_{18}H_{13}O_3N_2BrS = Br\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der des 2'-Chlor-4-benzolsulfonyloxy-azobenzols. — Hellgelbe Krystalle. F: 136° (H., Moore, Pitt, *B.* **31**, 2117).

Phosphorsäure-tris-[4-benzolazo-phenylester], Tris-[4-benzolazo-phenyl]-phosphat $C_{36}H_{27}O_4N_6P = (C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O)_3PO$. *B.* Wird neben 4-Chlor-azobenzol erhalten, wenn man gleiche Teile 4-Oxy-azobenzol und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten in Wasser einrührt (Heumann, Paganini, *B.* **23**, 3552; vgl. Kekulé, Hidegh, *B.* **3**, 235; Wallach, Belli, *B.* **13**, 526; W., Kiepenheuer, *B.* **14**, 2618). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 148°; wenig löslich in siedendem Alkohol (Heu., Pag.).

4-o-Toluolazo-phenol, Toluol-⟨2 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 317) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in Eisessig + Alkohol (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3097). Durch Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Phenol, gelöst in Alkalilauge (Noelting, Werner, *B.* **23**, 3257) neben 2.4-Bis-o-toluolazo-phenol vom Schmelzpunkt 116—117° (S. 127) (Paganini, *B.* **24**, 366; vgl. Grandmougin, Freimann, *J. pr.* [2] **78**, 389). — Krystallisiert wasserfrei in roten Tafeln oder orangegelben Blättchen (aus Benzol + Ligroin) oder in orangegelben Nadeln (aus Benzol). Die aus dem Hydrochlorid (s. u.) durch Wasser bei 0° abgeschiedene Verbindung enthält $^1/_2H_2O$ und krystallisiert mit diesem aus kaltem Benzol in gelben Blättchen, die allmählich an der Luft verwittern (Hewitt, Pope, *B.* **30**, 1628; Fa., Ha.). Schmilzt wasserfrei bei 107—108° (Grandmougin, Freimann, *J. pr.* [2] **78**, 388), 102—103° (N., W.), 102° (Fa., Ha.), 101° (Pa.), krystallwasserhaltig bei 66° (Fa., Ha.). 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol ist schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol (N., W.), Chloroform (Pa.); leicht löslich in Alkalien (N., W.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: Auwers, Orton, *Ph. Ch.* **21**, 358. — $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$. Dunkelrote Prismen und Nadeln. Erweicht bei ca. 120° und schmilzt bei 141° unter Zersetzung (He., Po.). Wasser scheidet bei 0° das krystallwasserhaltige 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol, bei Zimmertemperatur die wasserfreie Verbindung ab (Fa., Ha.; vgl. He., Po.).

4-o-Toluolazo-phenol-methyläther, 4-o-Toluolazo-anisol, 4'-Methoxy-2-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) durch Methylierung oder aus 2-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 317) und p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) (Farmer, Hantzsch, *B.* **32**, 3097). — Krystallisiert schwierig in braunen Nadeln. F: 59°.

4-o-Toluolazo-phenol-äthyläther, 4-o-Toluolazo-phenetol, 4'-Äthoxy-2-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1,2 Mol.-Gew. Äthylbromid (Noelting, Werner, *B.* **23**, 3258). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 53° (N., W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (N., W.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung hauptsächlich 4'-Äthoxy-4-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 504), daneben erhebliche Mengen 3'-Äthoxy-6'-amino-2-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) und andere Produkte (Jacobson, Franz, Zaar, *B.* **36**, 3860; vgl. J., *A.* **287**, 163; Höchster Farbw., D. R. P. 75292; *Frdl.* **3**, 37).

4-o-Toluolazo-phenol-acetat, 4'-Acetoxy-2-methyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol durch Acetylierung (Grandmougin, Freimann, *J. pr.* [2] **78**, 388). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 68°.

4-o-Toluolazo-phenol-benzolsulfonat, 4'-Benzolsulfonyloxy-2-methyl-azobenzol $C_{19}H_{16}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Soda unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbade (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 387, 389). — Orangefarbene Blättchen (aus Chloroform-Alkohol). F: 64°.

Phosphorsäure-tris-[4-o-toluolazo-phenylester], Tris-[4-o-toluolazo-phenyl]-phosphat $C_{39}H_{33}O_4N_6P = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O)_3PO$. *B.* Entsteht neben 4'-Chlor-2-methyl-azobenzol (S. 61) durch Erwärmen äquimolekularer Mengen 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser; man trennt die beiden Verbindungen durch Extraktion mit kaltem Alkohol, in dem der Phosphorsäureester schwer löslich ist (Paganini, *B.* **24**, 367). —

Orangerote Nadeln (aus Aceton). F: 116°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Aceton und Benzol.

4-m-Toluolazo-phenol, Toluol-⟨3 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und Phenol in alkal. Lösung (PAGANINI, *B.* **24**, 368). — Krystallisiert wasserfrei in gelben Würfeln (aus Alkohol) (PA.) oder dunkelgelben Prismen (aus Benzol + Ligroin) (JACOBSON, *A.* **287**, 161). Wird aus der Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser oder aus dem Hydrochlorid (s. u.) durch Wasser oder Natriumacetat in hellgelben Blättchen mit $^1/_2 H_2O$ ausgeschieden (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* 31, 2117). Schmilzt wasserfrei bei 144—145° (J.), 141° (PA.) — $C_{13}H_{12}ON_2$ + HCl. Karmoisinrot. Schmilzt zwischen 160° und 172° (vgl. H., M., PI.).

4-m-Toluolazo-phenol-äthyläther, 4-m-Toluolazo-phenetol, 4'-Äthoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung des 4'-Oxy-3-methyl-azobenzols (s. o.) (JACOBSON, *A.* **287**, 161). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol entstehen 3'-Äthoxy-6'-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565), 4'-Äthoxy-4-amino-2-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 504), neben anderen Produkten (J., *A.* **287**, 170).

4-p-Toluolazo-phenol, Toluol-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Phenol in alkal. Lösung, neben 2.4-Bis-p-toluolazo-phenol (S. 128) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 392). Entsteht neben 2.5-Di-p-toluidino-chinon-bis-p-tolylimid (Bd. XIV, S. 142) durch Erwärmen von 4-Nitroso-phenol (p-Chinon-monoxim, Bd. VII, S. 622) mit essigsaurem p-Toluidin (Bd. XII, S. 880); man trennt durch verd. Ammoniak, in welchem nur 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol löslich ist (KIMICH, *B.* **8**, 1030; vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 250). Beim Erwärmen von 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Phenol auf dem Wasserbade, neben p-Toluidin (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* **20**, 905; vgl. B. FISCHER, H. MICHAELIS, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 548). — Orangerote Prismen mit blauem Oberflächenglanz (K.); gelbe Krystalle (aus Sodalösung) (GR., FR.). Monoklin (BODEWIG, *B.* **8**, 1030; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 65). F: 151° (K.). Etwas löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol; Alkalien lösen mit orangeroter Farbe (K.). Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4164. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 482. — Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat einen Niederschlag von orangeglänzenden Nadeln (K.). — $C_{13}H_{12}ON_2$ + HCl. Carminrotes Pulver. Erweicht gegen 163°, schmilzt bei 169° und zersetzt sich bei 176° (HEWITT, POPE, *B.* **30**, 1626).

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-phenol, 2-Brom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 60 g salzsaures 3-Brom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 991) in 500 ccm Wasser und 70 g 36%iger Salzsäure, versetzt die Lösung bei höchstens 0° mit einer Lösung von 23 g Natriumnitrit in 60 ccm Wasser und läßt die Diazoniumsalzlösung in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 27 g Phenol und 80 g Kaliumhydroxyd in 600 g Wasser einfließen; man filtriert von mitentstandener Disazoverbindung ab und fällt 2-Brom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol durch Einleiten von Kohlensäure in die filtrierte Lösung (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1782). — Hellgelbe Blättchen (aus Essigsäure + Wasser) mit $^1/_2 H_2O$; F: 104°; wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Aceton (H., ST., *B.* **31**, 1783). — Beim Schmelzen mit α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) und salzsaurem α-Naphthylamin entsteht die Verbindung $C_{43}H_{31}N_4Cl$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3747) (H., ST., *B.* **31**, 1787 Anm. 2).

[2-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-phenol, 3-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) und Phenol in Gegenwart von Natriumacetat (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **87**, 231). — Orangefarbige Krystalle (aus Eisessig). F: 186°. Leicht löslich in Essigsäure, ziemlich leicht in Benzol und Äther, schwer in Alkohol.

[3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-phenol, 2-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, Formel I. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000)

I. $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ II. $CH_3 \cdot$ [Benztriazol-N-oxyd] $N \cdot C_6H_4 \cdot OH$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

und Phenol in Gegenwart von Natriumacetat (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **87**, 232). — Braune Krystalle (aus Benzol). F: 158° (H., M.). — Durch Reduktion in alkal. Lösung mit Glykose oder Alkalisulfid bei 50° entsteht das N-Oxyd des 2-[4-Oxy-phenyl]-5-methyl-benztriazols der Formel II auf S. 106 (Syst. No. 3804) (ROSENSTIEHL, SUAIS, *C. r.* **134**, 606).

4-p-Toluolazo-phenol-äthyläther, 4-p-Toluolazo-phenetol, 4'-Äthoxy-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3—4 stdg. Erhitzen von 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) in absol. Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1,2 Mol.-Gew. Äthylbromid (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3258). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 121—122° (N., W.). Kp_{47}: 251° (korr.) (JACOBSON, *A.* **369**, 33 Anm.). Mäßig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol und Chloroform (N., W.). Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4162. — Liefert mit alkoh. Schwefelammonium 4'-Äthoxy-4-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 598) (N., W.). Einwirkung von salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol: J., *A.* **287**, 107, 179.

4-p-Toluolazo-phenol-isobutyläther, 4'-Isobutyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 6—7-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Isobutylbromid und einer alkoh. Lösung von $1^1/_2$ At.-Gew. Natrium auf dem Wasserbad (JACOBSON, *A.* **287**, 162). — Rötlichgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Einwirkung von salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol: J., *A.* **287**, 107, 181.

4-p-Toluolazo-phenol-benzyläther, 4'-Benzyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{20}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht 1 Mol.-Gew. 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid in Alkohol, fügt tropfenweise eine Lösung von 2-At.-Gew. Natrium in Alkohol hinzu und läßt einige Stunden sieden (JACOBSON, *A.* **287**, 162). — Hellgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 128° (J.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Ligroin und Alkohol (J.). Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4162. Einw. von salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol: J., *A.* **287**, 107, 182.

4-p-Toluolazo-phenol-acetat, 4'-Acetoxy-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1107; AUWERS, *B.* **40**, 2155, 2159; *A.* **359**, 336; **360**, 17). — *B.* Durch Kochen von 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2310; HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4162). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (H., GL.), 95° (GO., BR.; GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 392). Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: H., GL., *B.* **39**, 4163. — Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure 4'-Acetoxy-4-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 598) (GO., BR.). Mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure entsteht eine bei 141° schmelzende Verbindung $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) (GO., BR.).

Verbindung $C_{15}H_{16}O_2N_2$. *B.* Neben viel p-Toluidin aus 4'-Acetoxy-4-methyl-azobenzol, gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2311; vgl. JACOBSON, *A.* **427** [1922], 171 Anm. 1). — Blättchen (aus Alkohol). F: 141° (GO., BR.). Löslich in Säuren und konz. Natronlauge (GO., BR.).

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-phenol-acetat, 2-Brom-4'-acetoxy-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 1 Tl. 2-Brom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1783). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 84—85°.

$CH_3\cdot C_6H_3(Br)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[2-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-phenol-acetat, 3-Nitro-4'-acetoxy-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **87**, 231). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 113°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol.

$CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

4-p-Toluolazo-phenol-benzoat, 4'-Benzoyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) (HANTZSCH, GLOVER, *B.* **39**, 4163). — Orangerote Prismen (aus Benzol). F: 158°. Colorimetrische Untersuchung in verschiedenen Solvenzien: H., GL.

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-phenol-benzoat, 2-Brom-4'-benzoyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{20}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Benzoylierung von 2-Brom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) nach SCHOTTEN-BAUMANN (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1783). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 137—139°.

$CH_3\cdot C_6H_3(Br)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-p-Toluolazo-phenoxyessigsäure, 4′-[Carboxy-methoxy]-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_3N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 4′-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) und Chloressigsäure in alkal. Lösung (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3940). — F: 200°. — $NaC_{15}H_{13}O_3N_2$. — $Ba(C_{15}H_{13}O_3N_2)_2$.

4-p-Toluolazo-phenol-benzolsulfonat, 4′-Benzolsulfonyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{19}H_{16}O_3N_2S$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4′-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Sodalösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 387, 392). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 114°.

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 2-Brom-4′-benzolsulfonyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{19}H_{15}O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln der alkal. Lösung des 2-Brom-4′-oxy-4-methyl-azobenzols (S. 106) mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1783). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 115°.

$CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$

Phosphorsäure-tris-[4-p-toluolazo-phenylester], Tris-[4-p-toluolazo-phenyl]-phosphat $C_{39}H_{33}O_4N_6P$ = $[CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O]_3PO$. *B.* Entsteht neben 4′-Chlor-4-methyl-azobenzol (S. 65) durch 2-stündiges Erwärmen von 4′-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (PAGANINI, *B.* **24**, 365). — Nadeln (aus Aceton). F: 140°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Alkohol.

m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4′-Oxy-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem asymm. m-Xylidin und Phenol in alkal. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 211). — Braune Prismen (aus Benzol). F: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

$CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$

m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-phenol-äthyläther, m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-phenetol, 4′-Äthoxy-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4′-Oxy-2.4-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (J., *A.* **287**, 211). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 97°. Schwer löslich in Alkohol. — Einwirkung von salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol: J., *A.* **287**, 109, 212.

Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-phenol, 4′-Oxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) und Phenol in alkal. Lösung (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2312). — Gelbe Blättchen (aus Ammoniak durch Kohlensäure gefällt). F: 94° (G., B.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin (G., B.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 359. — **Hydrochlorid.** F: 162° (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3097).

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$

Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-phenol-methyläther, Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-anisol, 4′-Methoxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Braune Nadeln. F: 89° (F., H., *B.* **32**, 3097).

Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-phenol-acetat, 4′-Acetoxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1107; AUWERS, *B.* **40**, 2155, 2159; *A.* **359**, 336; **360**, 17. — *B.* Durch kurzes Kochen von 4′-Oxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (G., BRUBACHER, *B.* **24**, 2313). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (G., BR.).

4-α-Naphthalinazo-phenol, Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-phenol $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinon-mono-[benzoyl-α-naphthylhydrazon] (Bd. XV, S. 564) durch Verseifung (MCPHERSON, GORE, *Am.* **25**, 490). Aus Phenol und α-Naphthalindiazoniumchlorid in Gegenwart von Natronlauge (MCPH., G.). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol), bräunliche Platten (aus Ligroin), gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol. Die braunen Platten färben sich beim Erhitzen auf 130° rot. Diese Form krystallisiert dann aus Ligroin in rötlichen Nadeln.

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$

Benzoat $C_{23}H_{16}O_2N_2$ = $C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-α-Naphthalinazo-phenol (s. o.) nach SCHOTTEN-BAUMANN (MCPH., G., *Am.* **25**, 492). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther.

4-β-Naphthalinazo-phenol, Naphthalin-⟨2 azo 4⟩-phenol $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und Phenol in alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 395). — Bronzeglänzende Nadeln. F: 240°. Schwer löslich in Eisessig,

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$

Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Natronlauge. In konz. Schwefelsäure mit dunkelviolettroter Farbe löslich.

Acetat $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-β-Naphthalinazophenol durch Acetylierung (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 396). — Braune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 180°.

Diphenyl-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{18}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man erwärmt 9,25 g Benzidin (Bd. XIII, S. 214) mit 22 g konz. Salzsäure (D: 1,18) und 75 g Alkohol auf dem Wasserbade, diazotiert mit 7—8 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, bei 0°, erwärmt auf 40—45° und läßt die filtrierte Lösung in eine kalt gehaltene Auflösung von 3,7 g Phenol in 70 g 10%iger Kalilauge einfließen (WEDEKIND, *A.* **300**, 255). — Bronzeglänzende Blättchen (aus Anilin). Beginnt gegen 240° zu sintern und zersetzt sich bei höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefkarmoisinroter Farbe.

[2-Nitro-stilben]-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{20}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 2-Nitro-4-amino-stilben (Bd. XII, S. 1332) und Kuppeln der Diazoverbindung mit Phenol, gelöst in Alkalilauge (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 905). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 192°.

$C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$

Anisol-⟨2 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-2-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in Salzsäure und Eintröpfeln der Diazoniumchloridlösung in eine auf —5° abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenol und 4 Mol.-Gew. Ätznatron in viel Wasser (KRAUSE, *B.* **32**, 125). — Braungelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, Ligroin.

$(O\cdot CH_3)C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-2-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von o-Phenetidin (Bd. XIII, S. 359) in Salzsäure und Eintröpfeln der Diazoniumchloridlösung in eine auf —5° abgekühlte alkalische Phenollösung (JACOBSON, *A.* **287**, 213). — Rotbraune Blättchen (aus Benzol). F: 131° (J.), 129—130° (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2117). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, sehr wenig in Ligroin (J.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1309. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Dunkelrot. Schmilzt bei 125—131° (HE., MO., P.).

$(O\cdot C_2H_5)C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-phenetol, 2.4'-Diäthoxy-azobenzol, o.p'-Azophenetol $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4'-Oxy-2-äthoxy-azobenzol (s. o.) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (JACOBSON, *A.* **287**, 214). — Goldglänzende braune Blättchen (aus Alkohol). F: 77—78°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür in Gegenwart von Alkohol entstehen o-Phenetidin (Bd. XIII, S. 359), p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) und 3.4'-Diäthoxy-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 554) (J., *A.* **287**, 109, 216).

$(O\cdot C_2H_5)C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-phenol-benzoat, 2-Äthoxy-4'-benzoyloxy-azobenzol $C_{21}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Oxy-2-äthoxy-azobenzol (s. o.) und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2118). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

$(O\cdot C_2H_5)C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

Phenetol-⟨2 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 4'-Benzolsulfonyloxy-2-äthoxy-azobenzol $C_{20}H_{18}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Oxy-2-äthoxy-azobenzol (s. o.) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) beim Schütteln mit Alkalilauge (HE., MO., P., *B.* **31**, 2118). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 84°.

$(O\cdot C_2H_5)C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$

Phenetol-⟨3 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-3-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von m-Phenetidin (Bd. XIII, S. 404) in Salzsäure und Eintröpfeln der Diazoniumchloridlösung in eine auf —5° abgekühlte alkal. Phenollösung (JACOBSON, *A.* **287**, 214). — Braune Blättchen (aus Benzol). F: 105—106° (J.), 107° (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2118). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther (J.). Die aus dem Hydrochlorid durch Natriumacetat gefällte Verbindung enthält $^1/_2 H_2O$ und schmilzt bei 89—91° (HE., MO., P.). — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Tiefrosa. Schmilzt bei 140—150° (HE., MO., P.).

$(C_2H_5\cdot O)C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Phenetol-⟨3 azo 4⟩-phenetol, 3.4'-Diäthoxy-azobenzol, m.p'-Azophenetol $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Äthylierung von 4'-Oxy-3-äthoxy-azobenzol (S. 109) (JACOBSON, *A.* **287**, 215). — Braune Krystalle (aus Ligroin). F: 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, warmem Äther und Ligroin, sehr leicht löslich in Benzol. — Einw. von salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol: J., *A.* **287**, 109, 218.

$C_2H_5 \cdot O$ — $C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$

Phenetol-⟨3 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 4'-Benzolsulfonyloxy-3-äthoxy-azobenzol $C_{20}H_{18}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Oxy-3-äthoxy-azobenzol (S. 109) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) beim Schütteln mit Alkalilauge (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2119). — Hellrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin und Amylalkohol.

$C_2H_5 \cdot O$ — $C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$

Phenol-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4.4'-Dioxy-azobenzol, p.p'-Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2 =$ $HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen, α- und β-Form, von denen die α-Form ihrerseits wieder in zwei Formen, α_1- und α_2-Form, herstellbar ist. Zur Frage der Deutung der verschiedenen Formen des p.p'-Azophenols vgl.: WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3492; **40**, 1578; HANTZSCH, *B.* **43** [1910], 2512; ROBERTSON, *Soc.* **103** [1913], 1472, 1475; HUNTER, BARNES, *Soc.* **1928**, 2052.

a) α-Form des p.p'-Azophenols, gewöhnliches p.p'-Azophenol $C_{12}H_{10}O_2N_2 =$ $HO \cdot C_6H_4 \cdot N$ ‖ $N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (?). Zur Formulierung vgl. ROBERTSON, *Soc.* **103** [1913], 1473. — *B.* Beim Schmelzen von 4-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 226) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* **196**, 340). Beim Erhitzen von 4-Nitroso-phenol (p-Chinon-monoxim, Bd. VII, S. 622) mit Kaliumhydroxyd auf 180° (JAEGER, *B.* **8**, 1499). Aus 4.4'-Diäthoxy-azobenzol (S. 112) beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 180° (HEPP, *B.* **10**, 1653). Beim Erhitzen von 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 272) oder von Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 279) mit Kaliumhydroxyd auf 250° (BOHN, HEUMANN, *B.* **15**, 3037). Durch Einw. von 1-Oxy-benzol-diazoniumnitrat-(4) (Syst. No. 2199) auf Phenolkalium in wäßr. Lösung (WES., BENE., *A.* **196**, 343). Durch Diazotierung von 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 131; WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3495). — *Darst.* Man rührt 10 g 4-Nitro-phenol im Silbertiegel mit 10 g Wasser an, fügt 50 g Ätzkali hinzu und erwärmt gelinde, bis alles gelöst ist; nach Verdampfen des überschüssigen Wassers erhitzt man auf 200°, nimmt nach Beendigung der Gasentwicklung die dunkelviolettrote Schmelze in Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und kocht den ausgeschiedenen graubraunen Schlamm nach dem Trocknen mit Äther aus; die durch Behandeln mit Tierkohle und wiederholtes Ausschütteln mit verd. Schwefelsäure von Verunreinigungen befreite äther. Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus 50%igem Alkohol umkrystallisiert (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3495).

Krystallisiert aus Alkohol oder Äther bei nicht völligem Ausschluß von Wasser stets mit 1 H_2O; aus Alkohol krystallisieren hellbraune, aus Äther bernsteingelbe rhomboederähnliche Täfelchen mit bläulichem Reflex, im durchfallenden Licht grünlichgelb (WI., BENZ, *B.* **39**, 3496). Das Hydrat wird auch durch Fällen einer alkal. Lösung mit Mineralsäuren oder Kohlensäure erhalten (WI., BENZ, *B.* **39**, 3496). Triklin (DITSCHEINER, *A.* **196**, 340). Das Hydrat ist luftbeständig (WI., BENZ, *B.* **39**, 3496).

Die α_1-Form entsteht durch Erhitzen des Hydrats auf 100°, sowie durch Krystallisation aus entwässerter Benzollösung oder durch Krystallisation von entwässerten Präparaten aus trocknem Äther oder durch Zersetzen des (nicht näher beschriebenen) Sulfats mit äther. Ammoniak; sie bildet, durch Erhitzen des Hydrats erhalten, ein chromgrünes Pulver, aus Benzol krystallisiert, stark lichtbrechende, grünlichbraune, kreuzförmig verwachsene Krystalle; nimmt an feuchter Luft kein Wasser auf, absorbiert dagegen schnell Ammoniak (WI., BENZ, *B.* **39**, 3496; **40**, 1578).

Die α_2-Form entsteht beim Verwittern des Hydrats im Vakuum über Schwefelsäure, sowie durch Überführung des Hydrats in das Ammoniumsalz und Stehenlassen desselben im Vakuum über Schwefelsäure; sie bildet im ersten Falle ein dunkelgrünes Pulver; im letzteren Falle öfters ein grünbraunes Pulver; sie ist hygroskopisch, geht an feuchter Luft wieder in das Hydrat über, absorbiert langsamer Ammoniak als die α_1-Form; geht beim Erhitzen in die α_1-Form über (WI., BENZ, *B.* **39** 3496; **40**, 1578).

Sowohl das Hydrat wie wasserfreies α-p.p'-Azophenol schmelzen unter Zersetzung bei 215° (WI., BENZ, *B.* **39**, 3497; F(wasserfrei): 214° (JAEGER, *B.* **8**, 1499), 216° (Zers.)(ROBERTSON, *Soc.* **103** [1913], 1472), 216—218° (korr.) (Zers.) (HANTZSCH, *B.* **43** [1910], 2512). α-p.p'-Azophenol ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigester, ziemlich leicht löslich in Eisessig; sehr schwer löslich in Benzol (1:10800 bei 17°, bestimmt mit dem Hydrat), Toluol,

kaltem Petroläther; sehr schwer löslich in Wasser (WI., BENZ, *B.* **39**, 3496); die wäßr. Lösung reagiert neutral (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3100). Verdünnte Lösungen von α-p.p'-Azophenol sind gelb und färben grünlichgelb (WI., BENZ, *B.* **39**, 3497). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1816; vgl. auch HANTZSCH, *B.* **43** [1910], 2514; ROB., *Soc.* **103** [1913], 1472. α-p.p'-Azophenol wird von Ammoniak, Ätzalkalien und Alkalicarbonaten, nicht aber von Dicarbonat aufgenommen; die alkal. Lösungen sind tieforangerot (WI., BENZ, *B.* **39**, 3497). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 481. Leitfähigkeit des Natriumsalzes: FA., HA. — α-p.p'-Azophenol verändert sich in alkal. Lösung nicht und wird daraus unverändert wieder gefällt (WI., BENZ, *B.* **40**, 1579). Feingepulvertes α-p.p'-Azophenol geht in einer Ammoniakatmosphäre in das Salz $(NH_4)_2C_{12}H_8O_2N_2$ (s. u.) über; auch beim Verreiben mit organischen Basen z. B. mit Phenylhydrazin und Anilin erfolgt Salzbildung (WI., BENZ, *B.* **39**, 3498). α-p.p'-Azophenol wird durch reines Schwefelsäuremonohydrat bei kurzer Einwirkung (10 Min. bis 1 Stde.) fast nicht verändert, bei langer Einwirkung sulfuriert (WI., BENZ, *B.* **40**, 1580). Beim Erhitzen von α-p.p'-Azophenol mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 4.4'-Dioxy-azobenzol-sulfonsäure-(3?) (S. 292) (BOHN, HEU., *B.* **15**, 3039). α-p.p'-Azophenol liefert bei der Oxydation in äther. Lösung mit Bleidioxyd oder frisch gefälltem Silberoxyd oder auch in alkal. Lösung mit Ferricyankalium p-Chinon-azin (Bd. VII, S. 628) (WI., BENZ, *B.* **39**, 3486). Bei der Reduktion von α-p.p'-Azophenol mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (TÄUBER, D. R. P. 82426; *Frdl.* **4**, 105). Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von α-p.p'-Azophenol entsteht 2.4.6-Trichlor-phenol (Bd. VI, S. 190) (BOHN, HEU., *B.* **17**, 274). Beim Versetzen der äther. Lösung mit Brom im Überschuß entsteht 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-azobenzol (S. 122) (WES., BENE.; ROBERTSON, *Soc.* **103** [1913], 1474; vgl. HUNTER, BARNES, *Soc.* **1928**, 2055). α-p.p'-Azophenol liefert beim Behandeln mit konz. Salpetersäure 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) (BOHN, HEU., *B.* **15**, 3037).

$(NH_4)_2C_{12}H_8O_2N_2$. *B.* Durch Behandlung von feingepulvertem α-p.p'-Azophenol mit Ammoniakgas (WI., BENZ, *B.* **39**, 3492, 3498). Tiefgelb. Dissoziiert beim Stehen über Schwefelsäure unter Bildung von α_2-p.p'-Azophenol (WI., BENZ, *B.* **39**, 3496; **40**, 1578). — $BaC_{12}H_8O_2N_2 + 4H_2O$. Gelbe Krystallkörner. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird dunkelrot (WES., BENE., *A.* **196**, 341). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{12}H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus α-p.p'-Azophenol und Phenylhydrazin in Benzol bei Siedehitze (WI., BENZ, *B.* **39**, 3498). Goldgelbe Prismen mit Krystallbenzol, die schnell verwittern, oder benzolfreie Tafeln. — $C_{12}H_{10}O_2N_2 + HBr$. Aus α-p.p'-Azophenol in Eisessig mit Bromwasserstoff (WI., BENZ, *B.* **39**, 3497). Luftbeständige stahlblaue Krystalle.

b) β-Form des p.p'-Azophenols $C_{12}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot N \\ HO\cdot C_6H_4\cdot N \end{matrix}$ (?). Zur Formulierung vgl. ROBERTSON, *Soc.* **103** [1913], 1473. — *B.* Entsteht durch mehrtägiges Schütteln einer Suspension von 1 g p-Chinon-azin (Bd. VII, S. 628) in 100 ccm Äther mit dem gleichen Volumen gesättigter wäßriger schwefliger Säure (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3489; **40**, 1578). Durch gelindes Erwärmen von 2 g p-Chinon-azin, gelöst in 100 g Benzol, mit 1 g Phenylhydrazin (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3500). — Krystallisiert aus 50%igem Alkohol mit 1 H_2O in dunkelroten und rötlichbraunen Blättchen und Täfelchen mit blauem Reflex; erscheint im durchscheinenden Licht unter dem Mikroskop grüngelb; ist als Pulver blaustichig braunrot; wird bei 110—140° unter Verlust des Krystallwassers ziegelrot bis hochrot; die Farbe der erhitzten Substanz geht beim Stehen in Braun über, wird aber beim Erhitzen wieder rot (WI., BENZ, *B.* **39**, 3500). Das entwässerte β-p.p'-Azophenol nimmt an feuchter Luft wieder 1 H_2O auf (WI., BENZ, *B.* **39**, 3497; **40**, 1579). Schmilzt bei 212° (WI., BENZ, *B.* **39**, 3500), 216° (Zers.) (ROBERTSON, *Soc.* **103** [1913], 1472), 216—218° (korr.) (Zers.) (HANTZSCH, *B.* **43** [1910], 2512). Die Löslichkeit ist der der α-Form ähnlich, die Löslichkeit in Benzol jedoch bedeutend größer (bei 17° 1:1500) (WI., BENZ, *B.* **39**, 3500). Absorptionsspektrum: HANTZSCH, *B.* **43** [1910], 2514. Wird durch 1-stündiges Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat nicht verändert (WI., BENZ, *B.* **40**, 1579). Feingepulvertes β-p.p'-Azophenol geht in einer Ammoniakatmosphäre in das Salz $(NH_4)_2C_{12}H_8O_2N_2$ (s. u.) über; auch beim Verreiben mit Anilin oder Phenylhydrazin erfolgt Salzbildung (WI., BENZ, *B.* **39**, 3498).

$(NH_4)_2C_{12}H_8O_2N_2$. *B.* Aus β-p.p'-Azophenol durch Behandlung mit Ammoniakgas (WI., BENZ, *B.* **39**, 3492, 3498). Gelb. Dissoziiert beim Stehen über Schwefelsäure unter Bildung von β-p.p'-Azophenol. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{12}H_{10}O_2N_2$. *B.* Aus den Komponenten in Benzol beim Kochen (WI., BENZ, *B.* **39**, 3498). Gleicht dem Salz der α-Form.

Chinhydronartige Verbindung $C_{24}H_{18}O_4N_4 = C_{12}H_{10}O_2N_2 + C_{12}H_8O_2N_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von p-Chinon-azin und p.p'-Azophenol in äther. Lösung (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3489, 3492). Aus p-Chinon-azin durch Reduktion mit Phenylhydrazin in benzolischer Lösung in der Kälte oder durch mehrstündiges Schütteln von

p-Chinon-azin in äther. Suspension mit gesättigter wäßriger schwefliger Säure (Wi., Be.). Bläulichschwarze bronzeschimmernde Nädelchen. F: 181—182°. Fast unlöslich in den üblichen Solvenzien. Wird beim Erwärmen mit Alkohol dissoziiert und krystallisiert beim Erkalten wieder aus.

Anisol-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4-Oxy-4'-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus diazotiertem p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) und Phenol in alkal. Lösung bei —5° (Krause, *B.* **32**, 124). — Carminrote Blättchen (aus verd. Essigsäure), derbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Färbt sich bei 110° orangegelb und schmilzt bei 142° (K.). Leicht löslich in Eisessig und Benzol, weniger in Chloroform. Absorptionsspektrum: Tuck, *Soc.* **95**, 1816. — Liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung 2-Benzolazo-4-[4-methoxy-benzolazo]-phenol (S. 128) (K.).

Anisol-⟨4 azo 4⟩-anisol, 4.4'-Dimethoxy-azobenzol, p.p'-Azoanisol $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) mit Natriummethylat, gelöst in wasserfreiem Methylalkohol, im Autoklaven bei 110° (Vorländer, *B.* **40**, 1422; vgl. Rotarski, *B.* **36**, 3160). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-anisol in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Elbs, Kopp, *Z. El. Ch.* **5**, 109; E., *Z. El. Ch.* **7**, 134, 146). Durch Behandlung von diazotiertem 4-Anisidin mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (V., *B.* **40**, 1422). Durch Digerieren der α- oder der β-Form des p.p'-Azophenols (S. 110, 111) in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (Willstätter, Benz, *B.* **40**, 1583). Aus p.p'-Azoxyanisol (Syst. No. 2212) durch Erwärmen und Destillieren mit Eisenfeile (Rotarski, *B.* **36**, 3162). — Sattgelbe Prismen und Blättchen (aus Methylalkohol). F: 160—162° (Ro.), 160,5—162,5° (Wil., Be.), 164° (Bogojawlenski, Winogradow, *Ph. Ch.* **64**, 229), 164,6° (Bo., Win., *Ph. Ch.* **60**, 440), 165° (V.). Nachweis der Existenz einer monotrop krystallinisch-flüssigen Form: Lehmann, *Ann. d. Physik* [4] **21**, 189. Schmelz- und Klärungstemperaturen der Gemische von p.p'-Azoanisol mit p.p'-Azophenetol, 4-Methoxy-4'-äthoxy-azobenzol, 4-Methoxy-4'-propyloxy-azobenzol, sowie p.p'-Azoxyanisol: Bo., Win., *Ph. Ch.* **60**, 437; **64**, 233, 239; vgl. dazu Prins, *Ph. Ch.* **67**, 706. p.p'-Azoanisol siedet oberhalb 315° (Ro.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, heißem Methylalkohol und Äther, sehr wenig in Petroläther (Wil., Be.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1804,6 Cal., bei konstantem Druck: 1805,5 Cal. (Lemoult, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 293). Löst sich in konz. Salzsäure (Schenk, Eichwald, *B.* **36**, 3874), sowie in flüssigem Chlorwasserstoff mit dunkelroter Farbe (Vorländer, Tubandt, *B.* **37**, 1649).

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4-Oxy-4'-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·C_2H_5. *B.* Durch Eintröpfeln einer Lösung von diazotiertem p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in eine Lösung von Phenol und Soda in Wasser (Riedel, D. R. P. 48543; *Frdl.* **2**, 526) oder in eine natron-alkalische Phenollösung unter Kühlung (Jacobson, *A.* **287**, 215). — Schmilzt wasserfrei bei 125—126° (J.), 126° (Hewitt, Moore, Pitt, *B.* **31**, 2119). Krystallisiert aus wäßr. Alkohol in braunen Nädelchen mit 1 H_2O (R.; vgl. H., M., P.). Auch die aus dem Hydrochlorid durch Wasser abgeschiedene Verbindung enthält 1 H_2O (H., M., P.). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 104,5° (R.), bei 105—110° (H., M., P.). Die wasserhaltige Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Eisessig (R.). — Zur Spaltung durch rote rauchende Salpetersäure vgl. O. Schmidt, *B.* **38**, 3210, 4022. — $C_{14}H_{14}O_2N_2$ + HCl. Karmoisinrot (H., M., P.).

Anisol-⟨4 azo 4⟩-phenetol, 4-Methoxy-4'-äthoxy-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_2$ = CH_3·O·C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·C_2H_5. F: 134,5° (Bogojawlenski, Winogradow, *Ph. Ch.* **64**, 229). Schmelz- und Klärungstemperaturen der Gemische mit p.p'-Azoanisol, p.p'-Azophenetol, 4.4'-Dipropyloxy-azobenzol (S. 113), p.p'-Azoxyanisol, p.p'-Azoxyphenetol: Bo., Wi.; vgl. dazu Prins, *Ph. Ch.* **67**, 706.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-phenetol, 4.4'-Diäthoxy-azobenzol, p.p'-Azophenetol $C_{16}H_{18}O_2N_2$ = C_2H_5·O·C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·C_2H_5. *B.* Aus 4-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 231) durch Behandlung mit Zinkstaub in heißer alkoholisch-wäßriger Kalilauge (Hepp, *B.* **10**, 1652). Durch Eintragen von 5%igem Natriumamalgam in die alkoh. Lösung von 4-Nitrophenetol (Schmitt, Möhlau, *J. pr.* [2] **18**, 199; Andreae, *J. pr.* [2] **21**, 333). Bei der Oxydation von p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) mit Kaliumpermanganat neben anderen Produkten (Kinzel, *Ar.* **229**, 345, 354). Aus diazotiertem p-Phenetidin durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (Vorländer, Meyer, *A.* **320**, 132). Durch Erhitzen des Silbersalzes des p.p'-Azophenols mit Äthyljodid (H., *B.* **10**, 1653). Beim Äthylieren von 4-Oxy-4'-äthoxy-azobenzol (s. o.) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Äthylhalogenid (Riedel, D.R.P. 48543; *Frdl.* **2**, 526; Jacobson, *A.* **287**, 216). Aus p.p'-Azoxyphenetol (Syst. No. 2212) durch Erhitzen mit Eisenfeile (Rotarski, *B.* **36**, 3163). — *Darst.* In die heiße Lösung von 1 Tl. 4-Nitro-phenetol in 15 Tln. 90%igem Alkohol und 3 Tln. Ätzkali trägt man Zinkstaub in kleinen Portionen ein und kocht kurze Zeit; aus dem heißen Filtrat krystallisiert reines

p.p'-Azophenetol aus (HEPP, *B.* **10**, 1652). Man löst 30 g Natrium in 500 g absol. Alkohol, setzt 50 g 4-Nitro-phenetol hinzu und erhitzt 5 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade; hierauf destilliert man den Alkohol ab, destilliert je 5 g der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Substanz mit 15 g Eisenfeile aus einer Retorte und krystallisiert aus Alkohol um (DREYER, ROTARSKI, *C.* **1905** II, 1016; *Ph. Ch.* **54**, 353). — Existiert in zwei enantiotropen festen Formen, deren Umwandlungspunkt bei 93,7° liegt (DR., RO.; LEHMANN, *Ann. der Physik* [4] **21**, 384). Die unterhalb der Umwandlungstemperatur beständige α-Form krystallisiert aus Essigester in pleochroitischen, hellgelb und braun erscheinenden Plättchen (DR., RO.; L.). Die beim Erstarren von geschmolzenem p.p'-Azophenetol in roten Krystallen sich ausscheidende β-Form geht bei der Umwandlungstemperatur unter positiver Wärmetönung und Erhöhung der Dichte, aber gleichzeitiger Aufblähung (infolge Zerspringens der Krystalle) in die gelbe α-Form über (DR., RO.; L.). Nachweis der Existenz einer krystallinisch flüssigen Form: L., *Ann. der Physik* [4] **21**, 189. p.p'-Azophenetol schmilzt bei 157° (H.), 157—159° (V., M.), 158° (A.; RO.), 159° (KI.), 159,35° (korr.) (DR., RO.), 160° (SCHM., M.). Schmelz- und Klärungstemperaturen der Gemische von p.p'-Azophenetol mit p.p'-Azoanisol, 4-Methoxy-4'-äthoxy-azobenzol, 4.4'-Dipropyloxy-azobenzol sowie p.p'-Azoxy-phenetol (Syst. No. 2212): BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **60**, 433; **64**, 229; vgl. dazu PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 706. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Äther (H.; SCHM., M.). Löslichkeit in Eisessig: DR., RO. Löst sich in Schwefelsäure mit granatroter, in Salzsäure mit blauer, beim Kochen purpurrot werdender Farbe (KI.). Leicht sublimierbar (KI.; RIEDEL), läßt sich nicht unzersetzt destillieren (KI.; SCHM., M.). Ist mit gespanntem Wasserdampf flüchtig (KI.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1816. Ausdehnungskoeffizient, spezifische Wärme: DR., RO. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2110,1 Cal., bei konstantem Volumen: 2108,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 293).

p.p'-Azophenetol liefert beim Behandeln mit Zinn und 20%iger Salzsäure (RIEDEL) oder mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol (JACOBSON, *A.* **287**, 105, 109, 219) p-Phenetidin. Wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen (H.). Zerfällt bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° in Äthylchlorid und p.p'-Azophenol (SCHMITT, *J. pr.* [2] **19**, 313; vgl. H.). Liefert beim Eintragen in rauchende Salpetersäure 2.4-Dinitro-phenetol (Bd. VI, S. 254) und zwei isomere Trinitro-p.p'-azoxyphenetole (Syst. No. 2212) von den Schmelzpunkten 168° und 187° (ANDREAE, *J. pr.* [2] **21**, 333).

Anisol-⟨4 azo 4⟩-phenol-propyläther, 4-Methoxy-4'-propyloxy-azobenzol $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 113,1° (BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **64**, 229). Schmelz- und Klärungstemperaturen der Gemische mit p.p'-Azoanisol, mit 4-Äthoxy-4'-propyloxy-azobenzol und mit 4.4'-Dipropyloxy-azobenzol: BO., WIN.; vgl. dazu PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 706.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-phenol-propyläther, 4-Äthoxy-4'-propyloxy-azobenzol $C_{17}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 144,2° (BO., WIN., *Ph. Ch.* **64**, 229). Schmelz- und Klärungstemperaturen der Gemische mit 4-Methoxy-4'-propyloxy-azobenzol: BO., WIN.; vgl. dazu PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 706.

4.4'-Dipropyloxy-azobenzol $C_{18}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 146,1° (BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **64**, 229). Schmelz- und Klärungstemperaturen der Gemische mit p.p'-Azophenetol, mit 4-Methoxy-4'-äthoxy-azobenzol und mit 4-Methoxy-4'-propyloxy-azobenzol: BO., WIN.; vgl. dazu PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 706.

4.4'-Diphenoxy-azobenzol $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-diphenyläther (Bd. VI, S. 232) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Kalilauge und Oxydation der entstandenen Hydazoverbindung in siedendem Alkohol mit Luftsauerstoff (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *B.* **29**, 1446). — Orangegelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 149,5—150°. Leicht löslich in Benzol, weniger leicht in Äther, Aceton, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in Benzin.

4.4'-Di-p-kresoxy-azobenzol $C_{26}H_{22}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Man reduziert [4-Nitro-phenyl]-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 394) durch längeres Erhitzen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge zur Hydrazoverbindung und oxydiert diese durch Luftsauerstoff (HAEUSSERMANN, SCHMIDT, *B.* **34**, 3771). — Blättchen. F: 175°. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger leicht in Aceton, schwer in Alkohol.

4.4'-Bis-[4-phenoxy-phenoxy]-azobenzol $C_{36}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man reduziert Hydrochinon-phenyläther-[4-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 844) durch längeres Erhitzen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge zur Hydrazoverbindung und oxydiert diese durch Luftsauerstoff (H., SCH., *B.* **34**, 3771). — Gelbrote Blättchen (aus Benzol). F: 210°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-phenol-acetat, 4-Äthoxy-4′-acetoxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 4-Oxy-4′-äthoxy-azobenzol (S. 112) (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2120). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 119°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer löslich in Ligroin und Amylalkohol.

4.4′-Diacetoxy-azobenzol $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Existiert in zwei wahrscheinlich stereoisomeren Formen; vgl. dazu die bei p.p′-Azophenol (S. 110) angegebene Literatur.

a) α-Form $C_{16}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\\ \qquad\qquad\qquad\quad N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$ (?). *B.* Durch Auflösen von α- oder β-p.p′-Azophenol (S. 110 bezw. 111) in Essigsäureanhydrid unter Zufügen einer geringen Spur Schwefelsäure und kurzes Aufkochen (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **40**, 1582). Aus α-p.p′-Azophenol, gelöst in verd. Natronlauge, durch Schütteln mit Essigsäureanhydrid (WI., B.). — Gelbe Prismen und Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei 197° und schmilzt bei 198—199° (WI., B.). Über das Auftreten einer monotrop-krystallinisch flüssigen Form beim Erstarren der unterkühlten Schmelze sowie zweier krystallinisch fester Formen vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1426. Ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (WI., B.). Geht durch rasche Verseifung mit Schwefelsäuremonohydrat in α-p.p′-Azophenol über (WI., B.).

b) β-Form $C_{16}H_{14}O_4N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N\end{array}$ (?). *B.* Durch Schütteln von β-p.p′-Azophenol (S. 111) in alkal. Lösung mit Essigsäureanhydrid (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **40**, 1582). — Zeigt etwas tiefere Farbe als die α-Form; schmilzt im rohen Zustande bei 192° (WI., B.). Geht beim Umkrystallisieren aus Eisessig in die α-Form über (WI., B.). Liefert bei rascher Verseifung mit Schwefelsäuremonohydrat β-p.p′-Azophenol (WI., B.).

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-phenol-benzoat, 4-Äthoxy-4′-benzoyloxy-azobenzol $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-4′-äthoxy-azobenzol (S. 112) und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2120). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 127°.

4.4′-Dibenzoyloxy-azobenzol $C_{26}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der α- oder der β-Form des p.p′-Azophenols und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **40**, 1583). — Rötlichgelbe, stark schillernde Blättchen (aus Benzol oder Xylol). Verwandelt sich bei 210,5—211,5° in eine trübe Schmelze, die bei 249—251° klar wird (W., B.). Über das Auftreten der enantiotrop krystallinisch-flüssigen und zweier krystallinisch festen Formen vgl.: VORLÄNDER, *B.* **40**, 1426. 4.4′-Dibenzoyloxy-azobenzol ist unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Benzol und heißem Xylol; gibt bei rascher Verseifung α-p.p′-Azophenol (S. 110) (W., B.).

4.4′-Bis-[carbäthoxy-oxy]-azobenzol $C_{18}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Über das Auftreten einer enantiotrop krystallinisch-flüssigen und zweier krystallinisch-fester Formen vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1426.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-phenol-benzolsulfonat, 4-Benzolsulfonyloxy-4′-äthoxy-azobenzol $C_{20}H_{18}O_4N_2S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-4′-äthoxy-azobenzol (S. 112) beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (HEWITT, MOORE, PITT, *B.* **31**, 2120). — Braune Blätter (aus Alkohol). F: 105°.

[4-Äthoxy-benzolazo]-methylketen-[4-äthoxy-phenylhydrazon] $C_{19}H_{22}O_2N_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C(CH_3){:}C{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu α.β-Bis-[4-äthoxy-benzolazo]-α-propylen $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C(CH_3){:}CH\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$, S. 117.

Formyl-[4-oxy-phenyl]-diimid, [4-Oxy-benzolazo]-formaldehyd, 4-[Formylazo]-phenol $C_7H_6O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot CHO$ ist desmotrop mit Chinon-mono-formylhydrazon $O{:}C_6H_4{:}N\cdot NH\cdot CHO$, Bd. VII, S. 629.

N.N′-Bis-[4-methoxy-phenyl]-formazan, N.N′-Bis-[4-methoxy-phenyl]-formazylwasserstoff $C_{15}H_{16}O_2N_4 = \begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\end{array}\!\!>CH$. *B.* Aus diazotiertem p-Anisidin und Malonsäure in essigsaurer Lösung (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1695). — Rote Prismen (aus Methylalkohol). F: 88°.

Benzoyl-[4-oxy-phenyl]-diimid, 4-Benzoylazo-phenol $C_{13}H_{10}O_2N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chinon-mono-benzoylhydrazon $O{:}C_6H_4{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. IX, S. 323.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10–11, § 12a.

N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-C-[4-nitro-phenyl]-formazan, N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-4-nitro-formazylbenzol, I p-Nitro-III p bezw. II p-oxy-formazylbenzol[1]) $C_{19}H_{15}O_3N_5 = \frac{HO\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $\frac{HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{C_6H_5\cdot N:N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Man übergießt 6 g 2-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazoliumchlorid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CN_4(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH)\cdot Cl$ (Syst. No. 4022) mit 300 ccm warmem Wasser, bringt mit verd. Ammoniak in Lösung, versetzt bei ca. 60° langsam mit gelbem Schwefelammonium und säuert nach einiger Zeit an (WEDEKIND, *B.* **31**, 478). — Braunrote Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 194°. Schwer löslich in Ligroin.

N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-formazylbenzol, III p bezw. II p-Methoxy-formazylbenzol[1]) $C_{20}H_{18}ON_4 = \frac{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\frac{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{C_6H_5\cdot N:N}>C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Man vermischt die Lösung von 21,2 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol langsam mit 21,6 g Phenylhydrazin, löst das erstarrte Produkt in 2 l warmem Alkohol und kühlt auf 30—40° ab; andererseits kocht man 24 g p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) mit 53 g 33,8 %iger Salzsäure auf, löst das Hydrochlorid in 180 g Alkohol und versetzt die Lösung bei 8—10° allmählich mit 41 g Natriumnitritlösung (1:2); die beiden Lösungen läßt man gleichzeitig in die auf 25—30° abgekühlte Lösung von 60 g reinem Ätzkali in 300 g siedendem 96 %igem Alkohol unter Umrühren einfließen; man säuert nach einigen Stunden mit Essigsäure an und wäscht den am nächsten Morgen abgesaugten Niederschlag mit 50 %igem Alkohol (WEDEKIND, *B.* **29**, 1850). — Grüne Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 154°; leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, außer in Alkohol, mit roter Farbe (W.). Wird durch rauchende Salzsäure tiefviolett gefärbt (W.). — Wird von Isoamylnitrit und alkoh. Salzsäure in 2.5-Diphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-tetrazoliumchlorid $C_6H_5\cdot CN_4(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot Cl$ (Syst. No. 4022) übergeführt (W.).

N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-C-[4-nitro-phenyl]-formazan, N-Phenyl-N'-[4-methoxy-phenyl]-4-nitro-formazylbenzol, I p-Nitro-III p bezw. II p-methoxy-formazylbenzol[1]) $C_{20}H_{17}O_3N_5 = \frac{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. $\frac{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{C_6H_5\cdot N:N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Man bereitet eine Lösung von 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 137) durch Vermischen der alkoh. Lösungen von 21,5 g Phenylhydrazin und 30,2 g 4-Nitro-benzaldehyd und Auflösen in 2 l Alkohol bei 50—60°, andererseits eine alkoh. Lösung von p-Anisoldiazoniumchlorid aus 24,6 g p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435), 53 g konz. Salzsäure, 180 g Alkohol und 41,1 g Natriumnitritlösung (1:2) und läßt beide Lösungen (die erste nach Abkühlung auf 40—50°) gleichzeitig in durch Kältemischung gekühlte 360 g alkoh. Kalilauge (1:5) unter Rühren einfließen (Reaktionstemperatur etwa 30°), läßt 3 Stdn. stehen und säuert an (WEDEKIND, *B.* **31**, 475). — Braune Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 199°; unlöslich in Alkohol und Ligroin (W.). — Liefert, in Chloroformlösung mit alkoh. Salzsäure und salpetriger Säure behandelt, 2-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-5-[4-nitro-phenyl]-tetrazoliumchlorid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CN_4(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot Cl$ (Syst. No. 4022) (W.).

N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-formazan-C-carbonsäure, N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-formazylameisensäure $C_{14}H_{12}O_4N_4 = \frac{HO\cdot C_6H_4\cdot N:N}{HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}>C\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Reduktion des betainartigen Anhydrids der 2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-tetrazoliumhydroxyd-carbonsäure-(5) $\frac{HO\cdot C_6H_4\cdot N:N}{HO\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N}>C\cdot CO\cdot O$ (Syst. No. 4173) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1694). — Dunkelgrüne Tafeln (aus Eisessig). F: 186°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe.

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-formazan-C-carbonsäure, N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-formazylameisensäure $C_{18}H_{20}O_4N_4 = \frac{C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}>C\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht, wenn man die aus 50 g p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436), 375 g Wasser, 100 g rauchender Salzsäure und 90 g Natriumnitritlösung (1:2) bereitete Lösung von p-Phenetoldiazoniumchlorid in ein im Kältegemisch bereitetes Gemenge aus 75 g Acetessigsäure-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

äthylester (Bd. III, S. 632) und 2000 g 24%iger Natronlauge einfließen und dabei die Temperatur nicht weit über 0° steigen läßt; man verseift den Ester durch 4 Minuten langes Kochen mit Alkohol und Natronlauge (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* **28**, 1691, 1693). — Jodähnliche, fast schwarze, blau reflektierende Nädelchen (aus absol. Alkohol), rote Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 147—148°.

Äthylester $C_{20}H_{24}O_4N_4 = \frac{C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N}{C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Dunkelrote Blättchen oder Nadeln mit blauem Reflex (aus Alkohol). F: 127—128°; leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Aceton; löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (v. P., W., *B.* **28**, 1691). — Liefert beim Stehen mit Isoamylnitrit und Salzsäure in Alkohol 2.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-tetrazoliumchlorid-carbonsäure-(5)-äthylester $\frac{C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot (Cl)N:N}{C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4173) (v. P., W.).

[4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure $C_7H_6O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO_2H$ ist desmotrop mit Chinon-mono-hydrazon-N-carbonsäure $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO_2H$, Bd. VII, S. 629.

[4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_7H_7O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ ist desmotrop mit Chinon-mono-semicarbazon $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. VII, S. 629.

[4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{13}H_{11}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chinon-mono-phenylsemicarbazon $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 379.

[4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure-toluidide $C_{14}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ sind desmotrop mit Chinon-mono-tolylsemicarbazonen $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, Bd. XII, S. 805 und 946.

[4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure-β-naphthylamid $C_{17}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ ist desmotrop mit Chinon-mono-β-naphthylsemicarbazon $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$, Bd. XII, S. 1293.

[4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 1-Oxy-benzol-diazocyanid-(4), p-Phenoldiazocyanid $C_7H_5ON_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CN$ ist desmotrop mit Chinon-mono-cyanhydrazon $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CN$, Bd. VII, S. 629.

[4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure-amidin $C_7H_8ON_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ ist desmotrop mit Chinon-mono-guanylhydrazon $O:C_6H_4:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$, Bd. VII, S. 629.

[4-Methoxy-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 1-Methoxy-benzol-diazocyanid-(4), p-Anisoldiazocyanid $C_8H_7ON_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CN$.

a) Niedrigerschmelzende Form, labile Form, p-Anisol-syn-diazocyanid $C_8H_7ON_3 = \frac{CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N}{NC \cdot N}$ (vgl. HANTZSCH, *B.* **33**, 2172). *B.* Man trägt eine stark gekühlte Lösung von p-Anisoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholische Kaliumcyanidlösung bei —10° ein (H., *B.* **33**, 2172). — Orangerotes voluminöses Pulver. F: 50—51° (H., *B.* **33**, 2172), 50° (H., DANZIGER, *B.* **30**, 2545). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 275. Die alkoh. Lösung ist intensiv farbig und leitet den Strom nur minimal, die wäßr. Lösung ist farblos und leitet stark infolge Umlagerung zum Diazoniumcyanid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CN):N$; reagiert momentan mit β-Naphthol, entwickelt mit Kupferpulver stürmisch Stickstoff; lagert sich beim Stehen glatt zur stabilen Form (s. u.) um (H., *B.* **33**, 2172).

b) Höherschmelzende Form, stabile Form, p-Anisol-anti-diazocyanid $C_8H_7ON_3 = \frac{CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N}{N \cdot CN}$ (vgl. HANTZSCH, *B.* **33**, 2172). *B.* Aus der labilen Form (s. o.) beim Stehen (H., *B.* **33**, 2172). — Braunrote Nadeln (aus Ligroin). F: 121—122° (H., *B.* **33**, 2172), 122° (H., DANZIGER, *B.* **30**, 2545). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 275. — Leitet in alkoh. Lösung den Strom nicht (H., *B.* **33**, 2173). Gegen Kupferpulver beständig; reagiert nicht mit β-Naphthol (H., *B.* **33**, 2172).

[4-Äthoxy-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_9H_{11}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 600) durch Oxydation mit Chromtrioxyd in Essigsäure (BORSCHE, *A.* **334**, 185). — Orangerote Krystalle. F: 164—165° (Zers.). Reagiert mit salzsaurem Semicarbazid (Bd. III, S. 98) unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Chinon-disemicarbazon (Bd. VII S. 630).

[4-Äthoxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chinon-mono-phenylsemicarbazon bezw. [4-Oxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid (Bd. XII, S. 379) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (B., *A.* **334**, 180). Aus 4-Phenyl-1-[4-äthoxy-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 600) durch Oxydation

mit Chromsäure in Essigsäure (B., *A.* **334**, 184). — Zinnoberrote Tafeln von rhombischem Umriß (aus Alkohol). F: 139—140°. — Reagiert mit salzsaurem Semicarbazid (Bd. III, S. 98) unter Abspaltung von Alkohol und Bildung von Chinon-semicarbazon-phenylsemicarbazon (Bd. XII, S. 380). Analog verläuft die Reaktion mit 4-Phenyl-semicarbazid (Bd. XII, S. 378) unter Bildung von Chinon-bis-phenylsemicarbazon (Bd. XII, S. 380). Phenylhydrazin reduziert zu 4-Phenyl-1[4-äthoxy-phenyl]-semicarbazid. Mit Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) entsteht ein farbloses, leicht spaltbares Additionsprodukt vom Schmelzpunkt 180°.

[4-Benzoyloxy-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Chinon-mono-semicarbazon bezw. [4-Oxy-benzolazo]-ameisensäureamid (Bd. VII, S. 629) mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Benzoylchlorid (B., *A.* **334**, 188). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Reagiert nicht mit Semicarbazid.

[4-Benzoyloxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{20}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Chinon-mono-phenylsemicarbazon bezw. [4-Oxy-benzolazo]-ameisensäureanilid (Bd. XII, S. 379) mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Benzoylchlorid (B., *A.* **334**, 186). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168—169° (Zers.). In konz. Schwefelsäure dunkelrot löslich. — Wird von Zinkstaub + Essigsäure oder von Phenylhydrazin zu 4-Phenyl-1-[4-benzoyloxy-phenyl]-semicarbazid (Bd. XV, S. 600) reduziert. Reagiert nicht mit Hydroxylamin und nicht mit Semicarbazid. Mit Benzolsulfinsäure entsteht ein farbloses Additionsprodukt.

[4-Oxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_3N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-oxy-phenylhydrazon] $HO\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 601.

[4-Methoxy-benzolazo]-malonsäure-dimethylester $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-dimethylester-[4-methoxy-phenylhydrazon] $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2$, Bd. XV, S. 601.

[4-Methoxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{12}H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-methoxy-phenylhydrazon] $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 601.

[4-Äthoxy-benzolazo]-cyanessigsäure-äthylester $C_{13}H_{15}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-äthoxy-phenylhydrazon] $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 601.

α-[4-Äthoxy-benzolazo]-acetessigsäure $C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-buttersäure $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)\cdot CO\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 600.

γ-[4-Äthoxy-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester $C_{18}H_{22}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu δ-Oxo-γ-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 601.

α-[4-Äthoxy-benzolazo]-δ-oxo-γ-[4-brom-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester (γ-[4-Brom-benzolazo]-α-[4-äthoxy-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester) $C_{24}H_{25}O_6N_4Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus δ-Oxo-γ-[4-brom-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester (γ-[4-Brom-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester, Bd. XV, S. 448) und p-Phenetoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (PRAGER, *A.* **338**, 388). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 169° bis 170° (Zers.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, weniger in Äther, sehr wenig in Petroläther. 1 Tl. löst sich in ca. 24 Tln. siedendem 96%igem Alkohol und in 30,2 Tln. Benzol von 20°. Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht mehr rosa als diejenige der isomeren Disazoverbindung $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. S. 45.

Hippuryl-[4-oxy-phenyl]-diimid, 4-Hippurylazo-phenol $C_{15}H_{13}O_3N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chinon-mono-hippurylhydrazon $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. IX, S. 246.

α.γ-Bis-[4-methoxy-benzolazo]-α.γ-dinitro-propan $C_{17}H_{18}O_6N_6 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)]_2CH_2$. Vgl. hierzu α.γ-Dinitro-α.γ-bis-[4-methoxy-phenylhydrazono]-propan $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)]_2CH_2$, Bd. XV, S. 599.

α.β-Bis-[4-äthoxy-benzolazo]-α-propylen $C_{19}H_{22}O_2N_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(CH_3):CH\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. STOLLÉ, *B.* **59** [1926], 1742. — *B.* Durch

Oxydation von Methylglyoxal-bis-[4-äthoxy-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 599) (AUDEN, *Chem. N.* **80**, 302). — Bordeauxrote Nadeln. F: 116° (v. PECHMANN, BAUER, *B.* **33**, 645). In konz. Salzsäure mit indigoblauer Farbe löslich, ähnlich in konz. Schwefelsäure (AU.).

Phenol-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨3 azo 4⟩-phenol, Benzol-1.3-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4′-Oxy-3-amino-azobenzol (Syst. No. 2172) und Behandlung des Diazoproduktes mit Phenol in alkal. Lösung (WALLACH, SCHULZE, *B.* **15**, 3021). — Sehr dunkles Pulver. Leicht löslich in Natronlauge.

HO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·N:N·C_6H_4·OH

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{18}H_{14}ON_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·N:N·C_6H_4·OH. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) und Phenol in alkal. Lösung (CARO, SCHRAUBE, *B.* **10**, 2230; HEWITT, THOLE, *Soc.* **95**, 1396). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurfarbig; sehr wenig löslich in konz. Salzsäure mit Orangefärbung (H., TH.). — Zerfällt bei der Reduktion in Anilin, p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (C., SCH.).

Phenol-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol, Benzol-1.4-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{18}H_{14}O_2N_4$ = HO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·N:N·C_6H_4·OH. *B.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von 4-Oxy-4′-amino-azobenzol (Syst. No. 2172) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, dann mit einer alkal. Lösung von Phenol und säuert an (MELDOLA, *Soc.* **47**, 659). — Braunes amorphes Pulver. Schmilzt nach vorangehendem Sintern bei ca. 205—207°. Unlöslich in Alkohol, Chloroform und Toluol. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure violett.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol-acetat $C_{20}H_{16}O_2N_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·CO·CH_3. *B.* Beim Kochen von Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (HEWITT, THOLE, *Soc.* **95**, 1397). — Krystalle (aus Eisessig). F: 178°.

Phenolacetat-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenolacetat, Benzol-1.4-bis-[⟨azo 4⟩-phenol]-diacetat $C_{22}H_{18}O_4N_4$ = CH_3·CO·O·C_6H_4·N:N·C_6H_4·N:N·C_6H_4·O·CO·CH_3. *B.* Aus Benzol-1.4-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat (MELDOLA, WILLIAMS, *Chem. N.* **80**, 263). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 246—248°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-m-xylol-⟨4 azo 4⟩-phenol(?) $C_{20}H_{17}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2677, 2681. — *B.* Man versetzt die Lösung des 4′-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzols (?) (Syst. No. 2174) in Alkohol mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit, säuert unter Kühlung mit Salzsäure an, und kuppelt die entstandene Diazoverbindung mit Phenol in alkal. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **43**, 434, 435). — Orangefarbiges Pulver. Schwer löslich in siedendem Alkohol und Toluol, leicht in heißem Anilin. In konz. Schwefelsäure blau löslich. Die orangefarbige alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge rötlichviolett.

O_2N·C_6H_4·N:N·$C_6H(CH_3)_2$·N:N·C_6H_4·OH (?)

Phenol-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{28}H_{20}O_2N_6$, Formel I. *B.* Man löst Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Formel II) (Syst. No. 2180) in verd. Salzsäure, diazotiert mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit und kuppelt die Bisdiazover-



bindung mit Phenol in wäßrig-alkalischer Lösung (MELDOLA, *Soc.* **43**, 439). — Bronzegrünes Pulver. Orangefarben löslich in siedendem Alkohol und Toluol. Lösung in alkoh. Kalilauge ist violett, in konz. Schwefelsäure dunkel indigoblau.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{24}H_{18}O_2N_4$ = HO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·C_6H_4·N:N·C_6H_4·OH. *B.* Durch Diazotierung von Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in verd. Salzsäure und Kupplung der Bisdiazoverbindung mit Phenol in alkal. Lösung (R. MEYER, SCHÄFER, *B.* **27**, 3360; R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2973; SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 101). — Grüne metallisch-glänzende Blättchen (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln; löslich in Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (SCH., I.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Benzidin und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (SCH., I.). Liefert bei der Alkylierung mit Alkyljodiden in alkal. Lösung ein Gemisch von Mono- und Dialkyläthern (R. M., J. M.). — $Na_2C_{24}H_{16}O_2N_4$. Braunrotes Krystallpulver; wird von Wasser zersetzt (SCH., I.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Monoäthyläther $C_{26}H_{22}O_2N_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] (S. 118) mit Äthyljodid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge, neben dem Diäthyläther (s. u.) (R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2973). — Olivfarbige Blättchen (aus Benzoesäureäthylester). F: 272°. Unlöslich in Wasser und wäßr. Natronlauge; löslich in alkoh. Natronlauge mit rotgelber Farbe. — Färbt Baumwolle in alkoholisch-alkalischem Bade direkt an.

Diäthyläther $C_{28}H_{26}O_2N_4 = [-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Neben dem Monoäthyläther (s. o.) beim Erwärmen von Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] (S. 118) mit Äthylbromid (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 108) oder Äthyljodid (R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2973) und wäßrig-alkoholischer Natronlauge. — Rotgelbe Nadeln (aus Toluol), rotgelbe Blättchen (aus Benzoesäureäthylester). F: 252—253° (R. M., J. M.). Unlöslich in Wasser, wäßrigem und alkoholischem Alkali (R. M., J. M.). — Färbt Baumwolle nicht an (R. M., J. M.).

Monobenzyläther $C_{31}H_{24}O_2N_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben dem Dibenzyläther (s. u.) beim Erhitzen von Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] (S. 118) mit Benzylchlorid und Natronlauge in Alkohol am Rückflußkühler (R. MEYER, SCHÄFER, *B.* **27**, 3360; R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2974). — Olivfarbene Krystalle (aus Benzoesäureäthylester).

Dibenzyläther $C_{38}H_{30}O_2N_4 = [-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5]_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rot (R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2975).

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenoxyessigsäure] $C_{28}H_{22}O_6N_4 = [-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] (S. 118) und Chloressigsäure in alkal. Lösung (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3940). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 255°. — $Na_2C_{28}H_{20}O_6N_4$.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{26}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) in verd. Salzsäure und Kupplung der Bisdiazoverbindung mit Phenol, gelöst in Alkalilauge (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 106). — Grüner bis schwarzer Niederschlag. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — Natriumsalz. Rotbraunes krystallinisches Pulver. Wird durch Wasser dissoziiert, löst sich in Natronlauge mit tiefroter Farbe.

CH3 CH3
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩—⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

γ-[4-Brom-benzolazo]-α-[4-äthoxy-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester $C_{24}H_{25}O_6N_4Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot CH(N:N\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu α-[4-Äthoxy-benzolazo]-δ-oxo-γ-[4-brom-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5):CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_4Br)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, S. 117.

α-[4-Brom-benzolazo]-γ-[4-äthoxy-benzolazo]-γ-oxal-crotonsäure-diäthylester $C_{24}H_{25}O_6N_4Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$. Vgl. hierzu α-[4-Brom-benzolazo]-δ-oxo-γ-[4-äthoxy-phenylhydrazono]-α-butylen-α.δ-dicarbonsäure-diäthylester $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$, S. 45.

1-Oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), p-Phenoldiazosulfonsäure $C_6H_6O_4N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ ist desmotrop mit Chinon-monohydrazon-N-sulfonsäure $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 629.

1-Methoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), p-Anisoldiazosulfonsäure $C_7H_8O_4N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$. *B.* Man löst 9 kg p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in 75 kg Wasser und 14 kg Salzsäure (D: 1,19), fügt unter Kühlung eine Lösung von 5,7 kg Natriumnitrit in 40 kg Wasser hinzu und gießt das Ganze in eine Lösung von 19 kg krystallisiertem Natriumsulfit in 150 kg Wasser (davon $^1/_3$ als Eis) und 2 kg Natronlauge von 30° Bé (ALTSCHUL, *B.* **25**, 1844; RIEDEL, D. R. P. 70459; *Frdl.* **3**, 924). — $NaC_7H_7O_4N_2S$. Gelbe Blättchen (A.).

1-Äthoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), p-Phenetoldiazosulfonsäure $C_8H_{10}O_4N_2S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$. *B.* Man verrührt 100 g p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) mit 750 g Wasser und 200 g Salzsäure (D: 1,19), fügt unter Kühlung eine Lösung von 54 g Natriumnitrit in 400 g Wasser hinzu und gießt das Ganze in eine durch 500 g Eis gekühlte Lösung von 400 g krystallisiertem Natriumsulfit in 1600 g Wasser und 120 g Natronlauge von 40° Bé (ALTSCHUL, *B.* **25**, 1843; vgl. RIEDEL, D. R. P. 68719; *Frdl.* **3**, 922). — $NaC_8H_9O_4N_2S$. Gelbe Blättchen oder Prismen (A.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12 a.

4-Benzolazo-2-chlor-phenol, 3-Chlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 2-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) in alkal. Lösung (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3098; MC PHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* **30**, 820). Das Sulfat $C_{12}H_9ON_2Cl + H_2SO_4$ (s. u.) entsteht aus schwefelsaurem α-Benzoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 250) und Chlorchinon (Bd. VII, S. 630) in Eisessig bei 60°; man zerlegt das Sulfat durch Erwärmen mit Wasser (MC PH., D.). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 86° (MC PH., D.), 88° (F., H.). — Existiert auch in Form eines ziegelroten Hydrates vom Schmelzpunkt 73°, leicht verwitternd, das durch Fällung der alkoh. Lösung der wasserfreien Verbindung mit Wasser oder durch Einw. von Feuchtigkeit auf das Hydrochlorid (s. u.) erhalten wird (F., H.). — Hydrochlorid. F: 150° (F., H.). — $C_{12}H_9ON_2Cl + H_2SO_4$. Dunkelrote Nadeln. F: 188° bis 190° (Zers.); meist unlöslich; schwer löslich in heißem Eisessig; wird durch Wasser dissoziiert (MC PH., D.).

Cl
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(Cl)\cdot OH$

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-chlor-phenol], 3.3'-Dichlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 3.3'-Dichlor-azoxybenzol (Syst. No. 2207) in rauchende Schwefelsäure (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 464). — Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 114—115°.

Cl Cl
$\cdot N:N\cdot$ ·OH

4-Benzolazo-2-chlor-phenol-benzoat, 3-Chlor-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-4-oxy-azobenzol (s. o.) beim Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN (MC PHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* **30**, 820). Aus dem 2-Chlor-chinon-benzoylphenylhydrazon-(4) (Bd. XV, S. 252) in absol. Äther beim Erwärmen mit festem Ätzkali (MC PH., D.). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 109°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, löslich in Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 3-Chlor-4-benzoyloxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 602).

Cl
$\cdot N:N\cdot$ $\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

4-o-Toluolazo-2-chlor-phenol, Toluol-⟨2 azo 4⟩-[2-chlor-phenol], 3'-Chlor-4'-oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von o-Toluoldiazoniumchlorid mit 2-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) in alkal. Lösung (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3099). — Krystalle (aus Ligroin). F: 97°. Rötet Lackmus nicht, ist aber in Soda löslich. — Hydrochlorid. F: 148°.

CH_3 Cl
$\cdot N:N\cdot$ ·OH

4-Benzolazo-3-chlor-phenol, 2-Chlor-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 185), gelöst in Natronlauge (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4372). — Orangerote Nadeln (aus 25%iger Essigsäure). F: 114—115°.

Cl
$\cdot N:N\cdot$ ·OH

2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), 2.3.5- oder 2.3.6-Trichlor-phenol-diazosulfonsäure-(4) $C_6H_3O_4N_2Cl_3S = HO\cdot C_6HCl_3\cdot N:N\cdot SO_3H$ ist desmotrop mit Trichlorchinon-monohydrazon-N-sulfonsäure $O:C_6HCl_3:N\cdot NH\cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 636.

4-Benzolazo-2.6-dibrom-phenol, 3.5-Dibrom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge durch Einw. von Diazobenzol auf 2.6-Dibrom-phenol (Bd. VI, S. 202) in alkal. Lösung (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 714). Durch Eintropfen einer Lösung von 32 g Brom in 100 g Eisessig in eine Lösung von 25 g 4-Oxy-azobenzol (S. 96) und 25 g geschmolzenem Natriumacetat in 250 g Eisessig unterhalb 10° (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 713). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol); F: 136° (korr.) (HE., A.). Leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform und Äther, schwer in kaltem Eisessig (HE., A.). Leitfähigkeit in Pyridinlösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 233. — $NaC_{12}H_7ON_2Br_2$. Gelbe Nadeln. Löslich in Wasser; gibt Niederschläge mit den Schwermetallsalzen (HE., A.). — Bariumsalz. Gelbe Nadeln. Löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (HE., A.).

Br
$\cdot N:N\cdot$ ·OH
Br

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol], 3.5.4'-Tribrom-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_7ON_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei allmählichem Zusatz von 25 g Brom, gelöst in 25 g Eisessig, zu einer Suspension von 10 g 4-Oxy-azobenzol (S. 96) in 50 g Eisessig unter gutem Umrühren und guter Kühlung (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 811). Beim Bromieren von 4'-Brom-4-oxy-azobenzol (S. 99) in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (H., A.). Beim Bromieren von 3.5-Dibrom-4-oxy-azobenzol (s. o.)

Br
Br·$\cdot N:N\cdot$ ·OH
Br

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (H., A.). — Bräunlich-orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 148° (korr.). Löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer löslich in Eisessig.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol], 3.5-Dibrom-4′-nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_7O_3N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Zu einer Suspension von 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 100) in Eisessig gibt man überschüssiges geschmolzenes Natriumacetat und die berechnete Menge Brom in Eisessig (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1262; AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 163 Anm.). — Bräunlich goldene Prismen (aus Eisessig). F: 205—206° (H., M.), 202—203° (AU., R.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther; in Alkalien mit roter Farbe löslich (H., M.). Lichtabsorption: H., M.

Br
$O_2N\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot OH$
Br

4-Benzolazo-2.6-dibrom-phenol-äthyläther, 4-Benzolazo-2.6-dibrom-phenetol, 3.5-Dibrom-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{12}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3 g trocknes Natriumsalz des 3.5-Dibrom-4-oxy-azobenzols (S. 120) mit 2 g Äthylbromid und 3 g absol. Alkohol auf 100° (HEWITT, ASTON, *Soc.* **77**, 716). — Gelblich-orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 71° (korr.). Leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien, schwer in Petroläther.

Br
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot C_2H_5$
Br

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol]-äthyläther, [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenetol], 3.5.4′-Tribrom-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}ON_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3.5.4′-Tribrom-4-oxy-azobenzol (S. 120) mit Kaliumhydroxyd und Äthylbromid in alkoh. Lösung auf 105° bis 110° (H., A., *Soc.* **77**, 813). — Goldfarbene Nadeln (aus Benzol). F: 125°. Leicht löslich in Äther und Kohlenwasserstoffen, schwer in Alkohol und Aceton.

Br
$Br\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot C_2H_5$
Br

4-Benzolazo-2.6-dibrom-phenol-acetat, 3.5-Dibrom-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-oxy-azobenzol (S. 120) mit Essigsäureanhydrid (H., A., *Soc.* **77**, 715). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 143°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig leicht in Benzol und Äther.

Br
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$
Br

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol]-acetat, 3.5.4′-Tribrom-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_9O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5.4′-Tribrom-4-oxy-azobenzol (S. 120) mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (H., A., *Soc.* **77**, 812). — Orangefarbene Prismen (aus Chloroform). F: 167°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Chloroform, löslich in Anilin und Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther.

Br
$Br\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$
Br

4-Benzolazo-2.6-dibrom-phenol-benzoat, 3.5-Dibrom-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{12}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-4-oxy-azobenzol (S. 120) mit Benzoylchlorid (H., A., *Soc.* **77**, 715). — Orangefarbige Blätter (aus Alkohol). F: 120° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Äther; löslich in ca. 200 Tln. kaltem und ca. 50 Tln. siedendem Alkohol.

Br
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$
Br

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol]-benzoat, 3.5.4′-Tribrom-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{11}O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5.4′-Tribrom-4-oxy-azobenzol (S. 120) mit Benzoylchlorid (H., A., *Soc.* **77**, 812). — Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Anilin, schwer in Alkohol und Petroläther.

Br
$Br\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$
Br

4-o-Toluolazo-2.6-dibrom-phenol, Toluol-⟨2 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol], 3′.5′-Dibrom-4′-oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HEWITT, WALKER, *Soc.* **89**, 182. — *B.* Aus 4′-Oxy-2-methyl-azobenzol (S. 105) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (HEWITT, TERVET, *Soc.* **79**, 1090). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 121° (korr.) (H., T.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Benzol und Äther, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther (H., T.). — Bei Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht o-Toluidin (H., T.).

CH_3 Br
⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot OH$
Br

Äthyläther $C_{15}H_{14}ON_2Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3′.5′-Dibrom-4′-oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) mit Äthylbromid in alkoh. Natriumäthylatlösung auf 140° (H., T., *Soc.* **79**, 1091). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-2-methyl-azobenzol (S. 121) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat auf 100° (H., T., *Soc.* **79**, 1091). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 153°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, schwer in Benzol; fast unlöslich in Petroläther und kaltem Alkohol.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-2-methyl-azobenzol (S. 121) mit Benzoylchlorid am Rückflußkühler (H., T., *Soc.* **79**, 1091). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 168,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform.

4-m-Toluolazo-2.6-dibrom-phenol, Toluol-⟨3 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol], 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HEWITT, WALKER, *Soc.* **89**, 182. — *B.* Aus 4'-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 106) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (HEWITT, TERVET, *Soc.* **79**, 1091). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 129° (H., T.). — Bei der Reduktion entsteht m-Toluidin (H., T.).

CH_3 Br
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot OH$
Br

Äthyläther $C_{15}H_{14}ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) mit Äthylbromid und alkoh. Natriumäthylatlösung (HEWITT, TERVET, *Soc.* **79**, 1092). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 88°.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) (H., T., *Soc.* **79**, 1092). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 118°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther, fast unlöslich in Essigsäure.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) (H., T., *Soc.* **79**, 1092). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°.

4-p-Toluolazo-2.6-dibrom-phenol, Toluol-⟨4 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol], 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HEWITT, WALKER, *Soc.* **89**, 182. — *B.* Aus 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (HEWITT, TERVET, *Soc.* **79**, 1092). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 137° (H., T.). — Bei der Reduktion entsteht p-Toluidin (H., T.).

Br
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot OH$
Br

Äthyläther $C_{15}H_{14}ON_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (H., T., *Soc.* **79**, 1093). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Alkohol und Essigsäure.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (H., T., *Soc.* **79**, 1093). — Orangefarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 148°.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 3'.5'-Dibrom-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (H., T., *Soc.* **79**, 1093). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 114°.

[2.6-Dibrom-phenol]-⟨4 azo 4⟩-[2.6-dibrom-phenol], 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-azobenzol $C_{12}H_6O_2N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von α-p.p'-Azophenol (S. 110) mit überschüssigem Brom (WESELSKY, BENEDIKT, *A.* **196**, 342). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 252° (Zers.) (ROBERTSON, *Soc.* **103** [1913], 1474). Nicht unzersetzt löslich in Kalilauge (W., B.).

Br Br
$HO \cdot C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot OH$
Br Br

Benzoyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-diimid, 4-Benzoylazo-2.6-dibrom-phenol $C_{13}H_8O_2N_2Br_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.6-Dibrom-chinon-benzoylhydrazon-(4) $O:C_6H_2Br_2:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, Bd. IX, S. 323.

Br
$HO \cdot C_6H_2 \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$
Br

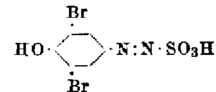
[3.5-Dibrom-4-oxy-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_7H_5O_2N_3Br_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.6-Dibrom-chinon-semicarbazon-(4) $O:C_6H_2Br_2:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. VII, S. 641.

Br
$HO \cdot C_6H_2 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$
Br

[3.5-Dibrom-4-oxy-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{13}H_9O_2N_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 2.6-Dibrom-chinon-phenylsemicarbazon-(4) $O:C_6H_2Br_2:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 380.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2.6-Dibrom-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), 2.6-Dibrom-phenol-diazosulfonsäure-(4) $C_6H_4O_4N_2Br_2S$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.6-Dibrom-chinon-hydrazon-(4)-N-sulfonsäure $O:C_6H_2Br_2:N\cdot NH\cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 641.



4-Benzolazo-2-nitro-phenol, 3-Nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213), gelöst in Alkalilauge (NOELTING, *B.* **20**, 2997). Man verrührt 10 g gepulvertes 4-Oxy-azobenzol (S. 96) mit einem kalten Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,36) und 60 ccm Wasser, erwärmt binnen 20 Minuten bis höchstens 40° und gießt in kaltes Wasser (HEWITT, *Soc.* **77**, 99). — Orangegelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 128,5° (korr.) (HE.), 126° (N.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1309). Zersetzt Carbonate (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3098). — Liefert mit Brom in Eisessig in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat 5-Brom-3-nitro-4-oxy-azobenzol (S. 125) (HEWITT, WALKER, *Soc.* **89**, 182). Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 186860; *C.* **1907** II, 1670).

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3.2'-Dinitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10 g 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 99) durch Erwärmen mit einem Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,36) und 60 ccm Wasser auf 50—60° oder aus 2'-Nitro-4-oxy-azobenzol durch Stehenlassen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **87**, 226). Durch Diazotierung von 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) in Schwefelsäure und Einw. der Diazoniumsulfatlösung auf 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) in Sodalösung (H., M.). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 186°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3.3'-Dinitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.3'-Dinitro-azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit konz. Schwefelsäure auf 140° (KLINGER, PITSCHKE, *B.* **18**, 2552). Aus 10 g 3'-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 99) durch Erwärmen mit einer Mischung von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,36) und 60 ccm Wasser auf 100° oder aus 3'-Nitro-4-oxy-azobenzol durch Stehenlassen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,42) bei gewöhnlicher Temperatur (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **87**, 228). — Krystalle (aus Chloroform). F: 179° (H., M.), 172—173° (K., P.), 173° (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3807). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther (H., M.). — $AgC_{12}H_7O_5N_4$. Roter krystallinischer Niederschlag (K., P.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3.4'-Dinitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 100) durch Nitrieren mit verd. Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von D: 1,36 + 3 Vol. Wasser) bei 60° oder mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (D: 1,42) bei gewöhnlicher Temperatur (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **87**, 229). Durch Kupplung von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit 2-Nitro-phenol (H., M., *Soc.* **87**, 230). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 212° (H., M., *Soc.* **87**, 230). Sehr wenig löslich in kaltem Eisessig, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Alkohol (H., M., *Soc.* **87**, 230). Lichtabsorption: H., M., *Soc.* **91**, 1264.

4-Benzolazo-2-nitro-phenol-äthyläther, 4-Benzolazo-2-nitro-phenetol, 3-Nitro-4-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-oxy-azobenzol (s. o.) durch Erhitzen mit Äthylbromid und alkoh. Natriumäthylatlösung (HEWITT, LINDFIELD, *Soc.* **79**, 159). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

4-Benzolazo-2-nitro-phenol-acetat, 3-Nitro-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-oxy-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (HEWITT, *Soc.* **77**, 102). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). F: 120,5°. Leicht löslich in Aceton und Pyridin, weniger in Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol]-acetat, 3.2'-Dinitro-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3.2'-Dinitro-4-oxy-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **87**, 228). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig). F: 119°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol]-acetat, 3.3′-Dinitro-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.3′-Dinitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., M., *Soc.* **87**, 229). — Braune Krystalle (aus Eisessig). F: 138°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Äther, schwer in Alkohol.

O_2N NO_2 — $C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol]-acetat, 3.4′-Dinitro-4-acetoxy-azobenzol $C_{14}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4′-Dinitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., M., *Soc.* **87**, 230). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 138°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol.

NO_2 — $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

4-Benzolazo-2-nitro-phenol-benzoat, 3-Nitro-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) mit Benzoylchlorid (Hewitt, *Soc.* **77**, 102). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 132°. Leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

NO_2 — $C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol]-benzoat, 3.2′-Dinitro-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.2′-Dinitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) mit Benzoylchlorid (Hewitt, Mitchell, *Soc.* **87**, 228). — Gelbe Krystalle (aus Benzoesäureäthylester). F: 174°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol und Äther.

NO_2 NO_2 — $C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol]-benzoat, 3.3′-Dinitro-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.3′-Dinitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) mit Benzoylchlorid (H., M., *Soc.* **87**, 229). — Fast farbloses, krystallinisches Pulver (aus Essigester). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Äther, sehr schwer in Alkohol.

O_2N NO_2 — $C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-phenol]-benzoat, 3.4′-Dinitro-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.4′-Dinitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) mit Benzoylchlorid (H., M., *Soc.* **87**, 231). — Dunkelrote Krystalle (aus Essigester). F: 179°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol.

NO_2 — $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

4-o-Toluolazo-2-nitro-phenol, Toluol-⟨2 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3′-Nitro-4′-oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge durch Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf 2-Nitro-phenol in wäßrig-methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Hewitt, Lindfield, *Soc.* **79**, 156). Aus 10 g 4′-Oxy-2-methyl-azobenzol (S. 105) mit einem Gemisch von 20 ccm Salpetersäure (D: 1,36) und 60 ccm Wasser bei ca. 40° (H., L.). — Krystalle (aus Eisessig). F: 146°. Sehr leicht löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Eisessig, schwer in Alkohol.

CH_3 NO_2 — $C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot OH$

Äthyläther $C_{15}H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3′-Nitro-4′-oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) mit alkoh. Natriumäthylat und überschüssigem Äthylbromid auf 100—110° (H., L., *Soc.* **79**, 157). — Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetat $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3′-Nitro-4′-oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., L., *Soc.* **79**, 156). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 108°.

Benzoat $C_{20}H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3′-Nitro-4′-oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (H., L., *Soc.* **79**, 157). — Krystalle (aus Benzol). Sintert bei ca. 105° und schmilzt bei 118°.

4-m-Toluolazo-2-nitro-phenol, Toluol-⟨3 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3′-Nitro-4′-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem m-Toluidin mit 2-Nitro-phenol (H., L., *Soc.* **79**, 157). Aus 4′-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 106) durch Nitrierung (H., L.). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 128,5°. Konnte weder in ein Acetyl- noch in ein Benzoyl-derivat übergeführt werden.

CH_3 NO_2 — $C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\cdot OH$

Äthyläther $C_{15}H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3′-Nitro-4′-oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) mit alkoh. Natriumäthylat und überschüssigem Äthylbromid auf 100—110° (H., L., *Soc.* **79**, 158). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 92°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-p-Toluolazo-2-nitro-phenol, Toluol-⟨4 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3'-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Toluol-diazoniumchlorid mit 2-Nitro-phenol (HEWITT, LINDFIELD, *Soc.* **79**, 158). Aus 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol durch Nitrierung bei ca. 40° (H., L.). — Braune Blätter (aus Eisessig). F: 174° (HEWITT, WALKER, *Soc.* **89**, 185). Sehr wenig löslich in Petroläther, sonst leicht löslich (H., L.). — Liefert mit Brom in Eisessig in Gegenwart von geschmolzenem Natrium-acetat 5'-Brom-3'-nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (s. u.) (H., W.).

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$

Äthyläther $C_{15}H_{15}O_3N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3'-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (s. o.) mit alkoh. Natriumäthylat und Äthylbromid (HEWITT, LINDFIELD, *Soc.* **79**, 159). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

Acetat $C_{15}H_{13}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3'-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (s. o.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., L., *Soc.* **79**, 158). — Braune Prismen (aus Essigsäure). F: 94°.

Benzoat $C_{20}H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3'-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (s. o.) mit Benzoylchlorid (H., L., *Soc.* **79**, 159). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 129°.

4-Benzolazo-6-brom-2-nitro-phenol, 5-Brom-3-nitro-4-oxy-azobenzol $C_{12}H_8O_3N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) mit 1/2 Teil geschmolzenem Natrium-acetat in 4 Tln. siedendem Eisessig und versetzt die beim Abkühlen entstehende Paste mit der berechneten Menge Brom in Eisessig (HEWITT, WALKER, *Soc.* **89**, 183). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 154,5—155°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. — Liefert bei der Spaltung mit Salpetersäure (D: 1,5) 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261) und 4-Nitro-benzol-diazo-niumnitrat-(1). — $NaC_{12}H_7O_3N_3Br$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $KC_{12}H_7O_3N_3Br$. Dunkle Prismen.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$

Acetat $C_{14}H_{10}O_4N_3Br = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-3-nitro-4-oxy-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., W., *Soc.* **89**, 185). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 137°.

Benzoat $C_{19}H_{12}O_4N_3Br = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-3-nitro-4-oxy-azobenzol (s. o.) mit Benzoylchlorid (H., W., *Soc.* **89**, 185). — Braune Nadeln (aus Toluol). F: 131°.

4-p-Toluolazo-6-brom-2-nitro-phenol, Toluol-⟨4 azo 4⟩-[6-brom-2-nitro-phenol], 5'-Brom-3'-nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3'-Nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (s. o.) und 1/2 Tl. geschmolzenes Natriumacetat in 8 Tln. Eisessig und versetzt die beim Abkühlen entstehende Paste mit der äquimolekularen Menge Brom in Eisessig (H., W., *Soc.* **89**, 186). — Orangefarbige Nadeln (aus Essigester). F: 161°. — Liefert mit rauchender Salpetersäure 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261).

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot OH$

Acetat $C_{15}H_{12}O_4N_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5'-Brom-3'-nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., W., *Soc.* **89**, 186). — Orangefarbige Nadeln (aus Essigester). F: 124°.

Benzoat $C_{20}H_{14}O_4N_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 5'-Brom-3'-nitro-4'-oxy-4-methyl-azobenzol (s. o.) mit Benzoylchlorid (H., W., *Soc.* **89**, 186). — Orangegelbe Krystalle (aus Essigester). F: 129°.

Äthylxanthogensäure-[4-benzolazo-phenyl]-ester $C_{15}H_{14}ON_2S_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot S\cdot CS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man diazotiert schwefelsaures 4-Amino-azobenzol mit Natriumnitrit und fügt die erhaltene Diazoniumsalzlösung zu einer auf dem Wasserbad erwärmten Lösung von xanthogensaurem Kalium (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 210). — Zinnoberrote Krystalle (aus Ligroin). F: 65°. — Alkoholisches Schwefelammonium spaltet in Anilin und Äthylxanthogensäure-[4-amino-phenyl]-ester (Bd. XIII, S. 535). Alkoholisches Kali erzeugt 4.4'-Bis-benzolazo-diphenyldisulfid (S. 126).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4.4′-Bis-benzolazo-diphenyldisulfid $C_{24}H_{18}N_4S_2$ = [C_6H_5·N:N·C_6H_4·S—]$_2$. *B.* Durch Erhitzen von Äthylxanthogensäure-[4-benzolazo-phenyl]-ester (S. 125) mit alkoh. Kali und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Kaliumferricyanid (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 210). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 162°.

4.4′ - Bis - [4 - nitro - phenylmercapto] - azobenzol $C_{24}H_{16}O_4N_4S_2$ = O_2N·C_6H_4·S·C_6H_4·N:N·C_6H_4·S·C_6H_4·NO_2. *B.* Beim Kochen von p-Chlor-nitrobenzol (Bd. V, S. 243) mit Schwefel und Ätznatron in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben anderen Produkten (FROMM, WITTMANN, *B.* **41**, 2264). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 164°. Gibt in Eisessig mit Zinn und Salzsäure 4.4′-Diamino-diphenylsulfid (Bd. XIII, S. 535).

Polyazoderivate des Phenols.

2.4 - Bis - benzolazo - phenol $C_{18}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 368. — *B.* Neben 4-Oxy-azobenzol (S. 96), beim Behandeln von Benzoldiazoniumnitrat mit einer wäßr. Aufschlämmung von Bariumcarbonat in der Kälte; man trennt vom 4-Oxy-azobenzol durch kalten Alkohol, in dem sich nur dieses löst (GRIESS, *A.* **137**, 84, 86). Bei der Einw. von Ätzkali auf Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung (VIGNON, *C. r.* **138**, 1278; *Bl.* [3] **31**, 765). Aus 1 Mol.-Gew. Phenol in alkal. Lösung und 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (VI.; BAMBERGER, *B.* **35**, 1611). Aus 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) in ätzalkalischer Lösung und Benzoldiazoniumchlorid (LIMPRICHT, *A.* **263**, 237), neben 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129) und etwas 6-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 255) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **40**, 3454; *J. pr.* [2] **78**, 402; vgl. LI.). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-azobenzol (S. 90) in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Kaliumacetat (BAM.). Durch Einw. von Benzoldiazoniumnitrat (GRIESS, *B.* **9**, 628) oder Benzoldiazoniumchlorid (VI.) auf 4-Oxy-azobenzol, gelöst in Kalilauge. — Gelbbraune oder rotbraune metallglänzende Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 131° (GRIESS, *A.* **137**, 87; GRA., FR., *J. pr.* [2] **78**, 387). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und in kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol; leicht löslich mit roter Farbe in verd. Kalilauge, sehr schwer in wäßr. Ammoniak und gar nicht löslich in kohlensauren Alkalien (GRIESS, *A.* **137**, 88).

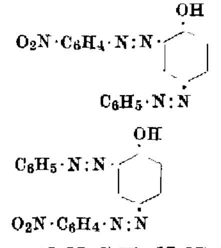
OH
C_6H_5·N:N·
C_6H_5·N:N

2.4-Bis-[2-brom-benzolazo]-phenol $C_{18}H_{12}ON_4Br_2$ = $(C_6H_4Br·N:N)_2C_6H_3·OH$. *B.* Bei der Kupplung von diazotiertem 2-Brom-anilin mit Phenol in alkal. Lösung, neben 2′-Brom-4-oxy-azobenzol (S. 99) (JACOBSON, FRANZ, ZAAR, *B.* **36**, 3864). — Rotbraune Täfelchen. F: 160°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Eisessig und Benzol.

2.4-Bis-[3-brom-benzolazo]-phenol $C_{18}H_{12}ON_4Br_2$ = $(C_6H_4Br·N:N)_2C_6H_3·OH$. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-anilin und Phenol in alkal. Lösung, neben 3′-Brom-4-oxy-azobenzol (S. 99) (J., F., Z., *B.* **36**, 3867). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 162—163°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Eisessig.

2.4-Bis-[2-nitro-benzolazo]-phenol $C_{18}H_{12}O_5N_6$ = $(O_2N·C_6H_4·N:N)_2C_6H_3·OH$. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 2-Nitro-anilin mit Phenol in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, neben 2′-Nitro-4-oxy-azobenzol (BORSCHE, *A.* **357**, 176). — Dunkelbraune Nädelchen (aus Eisessig). F: 203°. Fast unlöslich in Alkohol.

4 - Benzolazo - 2 - [4 - nitro - benzolazo] - phenol $C_{18}H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-azobenzol und diazotiertem 4-Nitro-anilin in sodaalkalischer Lösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 393). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 196°.



2 - Benzolazo - 4 - [4 - nitro - benzolazo] - phenol $C_{18}H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-azobenzol und diazotiertem 4-Nitro-anilin in alkoholisch-alkalischer Lösung (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 394). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Benzol). F: 189°.

2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol $C_{18}H_{12}O_5N_6$ = $(O_2N·C_6H_4·N:N)_2C_6H_3·OH$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 1 Mol.-Gew. Phenol in ätzalkalischer oder sodaalkalischer Lösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3453; GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 393). Aus Salicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 76) und diazotiertem 4-Nitro-anilin in alkal. Lösung, neben 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-phenylester (S. 249) (GR., F.). Aus 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 245) und 4-Nitro-benzol-diazonium-chlorid-(1), neben 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (GR., GU., F.). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol oder Tetrachloräthan). F: 278° (GR., GU., F.). — Liefert bei der Acetylierung 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol-acetat (S. 127) (GR., GU., F.; GR., F.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2.4-Bis-benzolazo-phenol-methyläther $C_{19}H_{16}ON_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* In eine Lösung von 3 g 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) in ca. 20 ccm absol. Alkohol bringt man 0,4 g Kalium und dann 2—2,5 g Methyljodid und erhitzt einige Stunden im Wasserbade (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 368). Man schüttelt 3,02 g 2.4-Bis-benzolazo-phenol in 10 ccm warmer $10^0/_0$iger Kalilauge mit 1,2 ccm Dimethylsulfat (COLOMBANO, *R. A. L.* [5] **16** II, 460; *G.* **37** II, 475). — Gelbe Warzen (aus Ligroin). F: 110° (N., K.; C.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol (N., K.). — Liefert beim Erwärmen mit Alkalien wieder 2.4-Bis-benzolazo-phenol (N., K.).

2.4-Bis-benzolazo-phenol-acetat $C_{20}H_{16}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 369). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (N., K.; GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 387). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure entstehen Acetanilid, Anilin und 2.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 549) (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1333).

4-Benzolazo-2-[4-nitro-benzolazo]-phenol-acetat $C_{20}H_{15}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von 4-Benzolazo-2-[4-nitro-benzolazo]-phenol (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 394). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°.

$O \cdot CO \cdot CH_3$; $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N$; $C_6H_5 \cdot N:N$ (Strukturformel)

2-Benzolazo-4-[4-nitro-benzolazo]-phenol-acetat $C_{20}H_{15}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von 2-Benzolazo-4-[4-nitro-benzolazo]-phenol (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 394). — F: 154°.

$O \cdot CO \cdot CH_3$; $C_6H_5 \cdot N:N$; $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N$ (Strukturformel)

2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol-acetat $C_{20}H_{14}O_6N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3453; GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 393). — F: 208°.

2.4-Bis-benzolazo-phenol-benzoat $C_{25}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) und Benzoylchlorid (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 369). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2.4-Bis-benzolazo-phenol-O-carbonsäureanilid, Carbanilsäureester des 2.4-Bis-benzolazo-phenols $C_{25}H_{19}O_2N_5 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Benzol bei 170° (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 497). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 133—135°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.4-Bis-benzolazo-phenol-benzolsulfonat $C_{24}H_{18}O_3N_4S = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Sodalösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 387). — Gelbbraune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 99°.

2.4-Bis-o-toluolazo-phenol $C_{20}H_{18}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot OH$. Scheint in einer bei 116° und einer bei 150° schmelzenden Form erhalten worden zu sein. — Die Konstitution und auch die Zusammensetzung einer von NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3257 ebenfalls als Bis-o-toluolazo-phenol beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt 146° muß als ungewiß gelten, da die angeführten Analysenwerte mit der Formel $C_{20}H_{18}ON_4$ im Widerspruch sind.

a) Bei 116° schmelzende Form. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Phenol in ätzalkalischer Lösung (PAGANINI, *B.* **24**, 366; GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 389). Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) in alkal. Lösung, neben 6'-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3') (S. 256) und anderen Produkten (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 389, 403). — Dunkelbraune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 116° (G., F.), 116—117° (Zers.) (P.). Sehr leicht löslich in Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol; leicht löslich in verd. Kalilauge, wenig in Ammoniak (P.). Verhält sich bei der Reduktion wie die bei 150° schmelzende Form (G., F.). — Gibt ein bei 75—76° schmelzendes Acetylderivat (G., F.).

b) Bei 150° schmelzende Form. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und 4-Oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 159) in sodaalkalischer Lösung, neben 6'-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3')-äthylester (S. 256) (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 389, 405). — Dunkelbraune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 150°. Verhält sich bei der Reduktion wie die bei 116° schmelzende Form. — Liefert ein bei 98° schmelzendes Acetylderivat.

2.4-Bis-m-toluolazo-phenol $C_{20}H_{18}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Man löst 4,7 g Phenol und 25 g calcin. Soda in 150 ccm Wasser und fügt unter Kühlung eine aus 10,7 g m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) hergestellte m-Toluoldiazoniumsalzlösung hinzu (G., F., *J. pr.*

[2] **78**, 390). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Leicht löslich in organischen Solvenzien. Löslich in kalter Natronlauge, in Sodalösung erst beim Erwärmen.

Acetat $C_{22}H_{20}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 2.4-Bis-m-toluolazo-phenol (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 391). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 75°.

4-Benzolazo-2-p-toluolazo-phenol $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumnitrat und 4-Oxy-azobenzol (S. 96), gelöst in Kalilauge (GRIESS, *B.* **9**, 628). — Braungelbe Warzen (aus Alkohol). F: 121° (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1336).

OH; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot$; $C_6H_5 \cdot N:N$

2-Benzolazo-4-p-toluolazo-phenol $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106), gelöst in Natronlauge, und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1337). — Braune Krystalle. F: 115—116°.

OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N$

4-Benzolazo-2-p-toluolazo-phenol-acetat $C_{21}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-2-p-toluolazo-phenol (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1336; G., LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098). — Gelbe Prismen. F: 92° (G., P.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Alkohol entsteht Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920) (G., P.).

$O \cdot CO \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot$; $C_6H_5 \cdot N:N$

2-Benzolazo-4-p-toluolazo-phenol-acetat $C_{21}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Benzolazo-4-p-toluolazo-phenol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1338; G., LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 130° (G., P.). — Bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub + verd. Schwefelsäure entsteht Acetanilid (G., P.).

$O \cdot CO \cdot CH_3$; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N$

2.4-Bis-p-toluolazo-phenol $C_{20}H_{18}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) in alkal. Lösung (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1334). — Gelbbraune Warzen (aus Eisessig). F: 170° (Go., P.), 176° (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 392). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig und Benzol (Go., P.).

Acetat $C_{22}H_{20}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-p-toluolazo-phenol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1334; G., LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098). — Gelbbraune Tafeln (aus Alkohol). F: 128° (Go., P.), 138° (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 392).

2-Benzolazo-4-[4-methoxy-benzolazo]-phenol $C_{19}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-4'-methoxy-azobenzol (S. 112) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung in der Kälte (KRAUSE, *B.* **32**, 124). — Braune Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 117°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin, Xylol und Chloroform, sehr wenig in Alkohol.

OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N$

2-Benzolazo-4-[4-äthoxy-benzolazo]-phenol $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-4'-äthoxy-azobenzol (S. 112) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung in der Kälte (K., *B.* **32**, 125). — Braungelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 142°.

OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N$

3-Benzolazo-4-[4-brom-benzolazo]-phenol $C_{18}H_{13}ON_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppelung von 3-Oxy-azobenzol (S. 94) in alkal. Lösung mit diazotiertem 4-Brom-anilin bei 0° (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4115). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 115°. Ziemlich leicht löslich in organischen Mitteln in der Wärme, außer in Petroläther und Ligroin. Verändert sich beim Verweilen im Exsiccator unter Dunkelfärbung. — Gibt bei der Reduktion mit alkoholischer salzsaurer Zinnchlorür-Lösung 3.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 564).

OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $C_6H_4Br \cdot N:N$

Benzoat $C_{25}H_{17}O_2N_4Br = (C_6H_4Br \cdot N:N)(C_6H_5 \cdot N:N)C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Benzolazo-4-[4-brom-benzolazo]-phenol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (J., H., *B.* **36**, 4116). — Rotbraune Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 175—176,5°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3.5 - Bis - benzolazo - phenol $C_{18}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Bis-phenylhydrazino-phenol (Bd. XV, S. 603) und Eisenchlorid in Alkohol (BAEYER, KOCHENDOERFER, *B.* **22**, 2193). — Rote Nadeln (aus Chloroform). F: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Chloroform. — Natriumsalz. *B.* Man löst 3.5-Bis-benzolazo-phenol in kochender verdünnter Natronlauge und läßt erkalten (B., K.). Goldglänzende Blättchen. Wird durch kochendes Wasser zerlegt.

OH

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ [Benzolring] $\cdot N:N \cdot C_6H_5$

Benzoat $C_{25}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer Lösung des Kaliumsalzes des 3.5-Bis-benzolazo-phenols in verd. Natronlauge mit Benzoylchlorid (BAEYER, KOCHENDOERFER, *B.* **22**, 2194). — Rote Nadeln (aus Chloroform). F: 148—150°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in verd. Natronlauge.

2.4.6-Tris-benzolazo-phenol $C_{24}H_{18}ON_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 1 Mol.-Gew. Phenol in ätzalkalischer Lösung, neben 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **40**, 2663; HELLER, NÖTZEL, *J. pr.* [2] **76**, 58; HELLER, *J. pr.* [2] **77**, 192; vgl. VIGNON, *Bl.* [4] **3**, 1030). Über den Einfluß der Alkalikonzentration auf die Bildung von 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol aus Phenol und Benzoldiazoniumchlorid vgl. H., *J. pr.* [2] **77**, 192. Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2.4-Bis-benzolazo-phenol in alkal. Lösung (H., N.). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Salicylsäure (Bd. X, S. 43) in alkal. Lösung, neben 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 245) und 3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure (S. 252) (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3450). Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) in ätzalkalischer Lösung, neben 2.4-Bis-benzolazo-phenol und etwas 6-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (GR., FR., *B.* **40**, 3454; *J. pr.* [2] **78**, 402). In geringer Menge durch Zersetzung einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in genügend verdünnter Natronlauge (H.). — Orangefarbene Nadeln (aus viel Eisessig oder Nitrobenzol). F: 215°; fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas löslich in Äther, löslich in Chloroform, Eisessig und Nitrobenzol; sehr wenig löslich in heißer Sodalösung und verd. Natronlauge, leicht in alkoh. Natriumäthylatlösung; in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich (GR., FR., *B.* **40**, 2663; *J. pr.* [2] **78**, 388). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GR., FR., *B.* **40**, 2663) oder Zinnchlorür und Salzsäure (H., N.) entstehen 2.4.6-Triamino-phenol (Bd. XIII, S. 569) und Anilin.

OH

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ [Benzolring] $\cdot N:N \cdot C_6H_5$

$C_6H_5 \cdot N:N$

Acetat $C_{26}H_{20}O_2N_6 = (C_6H_5 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **40**, 2664). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (HELLER, NÖTZEL, *J. pr.* [2] **76**, 59), 165—166° (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 388). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform (H., N.).

Benzoat $C_{31}H_{22}O_2N_6 = (C_6H_5 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (HELLER, NÖTZEL, *J. pr.* [2] **76**, 61). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Benzolsulfonat $C_{30}H_{22}O_3N_6S = (C_6H_5 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (s. o.) und Benzolsulfochlorid in Gegenwart von alkoh. Kali (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 388). — Rote Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 202°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die bald in Rotviolett übergeht.

2.4.6-Tris-o-toluolazo-phenol $C_{27}H_{24}ON_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Phenol in natronalkalischer Lösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 390). Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Salicylsäure (Bd. X, S. 43) in ätzalkalischer Lösung, neben anderen Produkten (GR., GUISAN, FR., *B.* **40**, 3452). — Bronzefarbene Nadeln (aus Benzol oder Nitrobenzol). F: 198° (GR., GUI., FR.). Die kirschrote Lösung in Schwefelsäure wird beim Stehen violett (GR., FR.).

Acetat $C_{29}H_{26}O_2N_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Orangefarbene Krystalle. F: 195° (GR., GUI., FR., *B.* **40**, 3452).

2.4.6-Tris-m-toluolazo-phenol $C_{27}H_{24}ON_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem m-Toluidin und Salicylsäure in alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 391). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 160°.

2.4.6-Tris-p-toluolazo-phenol $C_{27}H_{24}ON_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3 Mol.-Gew. diazotiertem p-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Phenol in ätzalkalischer Lösung (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 392). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 238°.

Acetat $C_{29}H_{26}O_2N_6 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_3C_6H_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Goldglänzende Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 187° (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 392).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Azoderivate des 2-Oxy-toluols (o-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 349).

[4-Nitro-toluol]-⟨2 azo 3⟩-[4-nitro-2-oxy-toluol], 5.6′-Dinitro-2′-oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5.6′-Dinitro-4′-oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol (S. 133), durch Diazotierung von 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844) und Kuppelung der Diazoverbindung mit 4-Nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 365) in kalter alkalischer Lösung (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* **26**, 2352). — Braune Nadeln (aus Anilin). Zersetzt sich gegen 250—260°. Fast unlöslich in Alkohol. Unlöslich in siedender Natronlauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

Acetat $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N{:}N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5.6′-Dinitro-2′-oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (M., G., *B.* **26**, 2353). — Tiefbraune Nädelchen (aus Eisessig). F: 205°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig.

5-Benzolazo-2-oxy-toluol, Benzol-azo-o-kresol, 4-Oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumsalzlösung auf alkal. o-Kresollösung (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 131, 877; NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 363). — Goldglänzende Blättchen oder Nadeln. F: 128—130° (L., v. K., *B.* **17**, 131), 129—130° (N., K.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin (N., K.). Leicht löslich in verd. Alkalien (N., K.). — Hydrochlorid. Carminroter Niederschlag (MARSDEN, *B.* **30**, 1627).

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-oxy-toluol], o-Nitro-benzol-azo-o-kresol, 2′-Nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1,2 g Toluchinon (Bd. VII, S. 645) und 1,8 g salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) in wäßrig-alkoholischer Lösung (BORSCHE, *A.* **357**, 177). Neben 3.5-Bis-[2-nitro-benzolazo]-2-oxy-toluol (S. 133), aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und o-Kresol in Alkohol (B.). — Orangerote Krystallwarzen (aus Benzol und verd. Methylalkohol). F: 111—112°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-oxy-toluol], p-Nitro-benzol-azo-o-kresol, 4′-Nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) mit einer alkoh. Lösung von o-Kresol (BAMBERGER, *B.* **28**, 846). Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) und o-Kresol in Benzol (B., *B.* **28**, 847). — Gelbbraune Warzen (aus Alkohol). F: 200—201° (B.), 202° (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 465). Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und Ligroin (B.).

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-oxy-toluol], o.p-Dinitro-benzol-azo-o-kresol, 2′.4′-Dinitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1,2 g Toluchinon in heißem Alkohol mit 2 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 489), gelöst in der berechneten Menge Salzsäure und heißem Alkohol (BORSCHE, *A.* **357**, 181). — Orangefarbiges Pulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt nach vorheriger Sinterung bei 127—128°. Löslich in Alkali mit purpurroter Farbe.

5-Benzolazo-2-äthoxy-toluol, Benzol-azo-o-kresol-äthyläther, 4-Äthoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) mit Natriumäthylat und Äthylbromid (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3259). — Orangefarbene Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **32**, 256; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 64). F: 59° (N., W.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol (N., W.). — Beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen 3-Äthoxy-6-amino-4-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 588) und 4-Äthoxy-4′-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 577) (JACOBSON, *A.* **287**, 147).

5-Benzolazo-2-acetoxy-toluol, Benzol-azo-o-kresol-acetat, 4-Acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 364). — Gelbe Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 81—82°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

5-Benzolazo-2-benzoyloxy-toluol, Benzol-azo-o-kresol-benzoat, 4-Benzoyloxy-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzoylierung von 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (N., K., *B.* **17**, 364). — Gelbe Nadeln. F: 110°

bis 111°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton.

5-o-Toluolazo-2-oxy-toluol, o-Toluol-azo-o-kresol, 4′-Oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. o-Kresol in alkal. Lösung (Noelting, Werner, *B.* **23**, 3259). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 132°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

CH3 CH3
·N:N· ·OH

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Äthylierung von 4′-Oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol (s. o.) (Jacobson, *A.* **287**, 184; vgl. Noelting, Werner, *B.* **23**, 3260). — Rote Krystalle (aus Ligroin). F: 35—37° (J.). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther (J.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol entstehen 3′-Äthoxy-6′-amino-2.4′-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 589) und 4-Äthoxy-4′-amino-3.3′-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 578) neben anderen Produkten (J.).

5-m-Toluolazo-2-oxy-toluol, m-Toluol-azo-o-kresol, 4-Oxy-3.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem m-Toluidin und o-Kresol in alkal. Lösung (Jacobson, *A.* **287**, 184). — Goldgelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

CH3 CH3
·N:N· ·OH

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3.3′-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Äthylbromid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (J., *A.* **287**, 185). — Rotgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 46—47°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol entstehen 3′-Äthoxy-6′-amino-3.4′-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 589) und 4′-Äthoxy-4-amino-2.3′-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 578) neben anderen Produkten.

5-p-Toluolazo-2-oxy-toluol, p-Toluol-azo-o-kresol, 4-Oxy-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin durch Kuppelung mit o-Kresol (Noelting, Werner, *B.* **23**, 3261). — Orangefarbene Krystalle. F: 163° (N., W.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (N., W.). — Hydrochlorid. Feuerrot (Schwarz, *B.* **30**, 1627).

CH3
CH3· ·N:N· ·OH

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3.4′-dimethyl-azobenzol durch Behandlung mit Äthylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (Noelting, Werner, *B.* **23**, 3261). — Orangegelbe Nadeln. F: 73—74° (Noe., W.). Kp_{42}: 251° (Jacobson, *A.* **369**, 33 Anm.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (N., W.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol entsteht neben anderen Produkten 3-Äthoxy-6-amino-4.4′-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 589) (J., *A.* **287**, 201).

5-α-Naphthalinazo-2-oxy-toluol, α-Naphthalin-azo-o-kresol $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon-[benzoyl-α-naphthylhydrazon]-(4) (Bd. XV, S. 564) durch Verseifung (Mc Pherson, Gore, *Am.* **25**, 493). Aus diazotiertem α-Naphthylamin und o-Kresol (Mc Ph., G.). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 154,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

CH3
·N:N· ·OH

Benzoat $C_{24}H_{18}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthalin-azo-o-kresol (s. o.) und Benzoylchlorid (Mc Ph., G., *Am.* **25**, 494). — Nadeln (aus Ligroin). F: 120°.

Anisol-⟨2 azo 5⟩-[2-oxy-toluol], o-Anisol-azo-o-kresol, 4-Oxy-2′-methoxy-3-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Anisidin und o-Kresol (Kanonnikow, Ж. **17**, 370; *J.* **1885**, 1067). — Orangerote Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, äußerst leicht in Äther.

O·CH3 CH3
·N:N· ·OH

Formyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-diimid, [4-Oxy-3-methyl-benzolazo]-formaldehyd, 5-Formylazo-2-oxy-toluol $C_8H_8O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit Toluchinon-formylhydrazon-(4) (Formel II), Bd. VII, S. 649.

I. HO· (CH3) ·N:N·CHO   II. O: (CH3) :N·NH·CHO

Benzoyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-diimid, 5-Benzoylazo-2-oxy-toluol $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel III, ist desmotrop mit Toluchinon-benzoylhydrazon-(4) (Formel IV), Bd. IX, S. 323.

III. HO· (CH3) ·N:N·CO·C_6H_5 IV. O: (CH3) :N·NH·CO·C_6H_5

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzoyl-[4-benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-diimid, 5-Benzoylazo-2-benzoyloxy-toluol, $C_{21}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon-benzoylhydrazon-(4) (Bd. IX, S. 323) und Benzoylchlorid in Pyridin (Borsche, Ockinga, *A.* **340**, 105). — Hellbraun, nicht krystallisierbar. F: ca. 72°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$

[4-Oxy-3-methyl-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{14}H_{13}O_2N_3$, Formel I, ist desmotrop mit Toluchinon-phenylsemicarbazon-(4) (Formel II), Bd. XII, S. 381.

I. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ II. $O:C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

[4-Benzoyloxy-3-methyl-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{21}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluchinon-phenylsemicarbazon-(4) (Bd. XII, S. 381) in alkoh. Natriumäthylat durch Benzoylchlorid (Borsche, *A.* **334**, 193). — Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 150° (Zers.).

$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

Hippuryl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-diimid, 5-Hippurylazo-2-oxy-toluol $C_{16}H_{15}O_3N_3$, Formel III, ist desmotrop mit Toluchinon-hippurylhydrazon-(4) (Formel IV), Bd. IX, S. 246.

III. $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ IV. $O:C_6H_3(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 5⟩-2-oxy-toluol], p.p'-Diphenyl-bis-[azo-o-kresol] $C_{26}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Benzidin und o-Kresol in alkal. Lösung (Schultz, Ichenhaeuser, *J. pr.* [2] 77, 103). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Benzidin und 5-Amino-2-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 576). — Natriumsalz. Rotbraunes krystallinisches Pulver. Wird durch Wasser gespalten. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Benzol.

$HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$

Diäthyläther $C_{30}H_{30}O_2N_4 = [-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Man erhitzt p.p'-Diphenyl-bis-[azo-o-kresol] (s. o.) und Äthylbromid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (Sch., I., *J. pr.* [2] 77, 109). — Krystalle (aus Toluol). Schmilzt unscharf oberhalb 200° (Zers.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich löslich in Toluol.

Dibenzyläther $C_{40}H_{34}O_2N_4 = [-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Durch Kochen von p.p'-Diphenyl-bis-[azo-o-kresol] (s. o.) mit Benzylchlorid in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (Sch., I., *J. pr.* [2] 77, 110). — Gelbrote Blättchen (aus Solventnaphtha). F: 243°. Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[6-chlor-2-oxy-toluol], 2-Chlor-4'-nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und einer alkal. Lösung von 6-Chlor-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 359) (Noelting, *B.* **37**, 1020). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 230°. Leicht löslich in Alkohol.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2Cl(CH_3)\cdot OH$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-brom-2-oxy-toluol], 5-Brom-4'-nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 130) und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Auwers, Rietz, *A.* **356**, 163 Anm.). — Rote Nädelchen. F: 150—152°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$

Benzoyl-[5-brom-4-oxy-3-methyl-phenyl]-diimid, 5-Benzoylazo-3-brom-2-oxy-toluol $C_{14}H_{11}O_2N_2Br$, Formel V, ist desmotrop mit 6-Brom-toluchinon-benzoylhydrazon-(4) (Formel VI), Bd. IX, S. 323.

V. $HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ VI. $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$

[5-Brom-4-oxy-3-methyl-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{14}H_{12}O_2N_3Br$, Formel VII, ist desmotrop mit 6-Brom-toluchinon-phenylsemicarbazon-(4) (Formel VIII), Bd. XII, S. 381.

VII. $HO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ VIII. $O:C_6H_2Br(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[6-brom-2-oxy-toluol], **2-Brom-4′-nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol** $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. diazotiertem 4-Nitro-anilin auf die alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. 6-Brom-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 360) (NOELTING, *B.* **37**, 1022). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215°.

[4-Nitro-toluol]-⟨2 azo 5⟩-[4-nitro-2-oxy-toluol], **5.6′-Dinitro-4′-oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol** $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5.6′-Dinitro-2′-oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol (S. 130) aus diazotiertem 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844) und 4-Nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 365) in alkal. Lösung. Man trennt die Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Anilin und Alkohol (MICHEL, GRANDMOUGIN, *B.* **26**, 2353). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol); rote Nadeln (aus Anilin). Zersetzt sich gegen 260—270°. Äußerst leicht löslich in Anilin, schwer in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Acetat $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 5.6′-Dinitro-4′-oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (M., GR., *B.* **26**, 2354). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 211°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in siedendem Eisessig und Benzol.

[6-Nitro-toluol]-⟨2 azo 5⟩-[6-nitro-2-oxy-toluol], **3.2′-Dinitro-4′-oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol** $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht zu ca. 20% beim Verkochen von diazotiertem 6-Nitro-2-amino-toluol in verdünnt-essigsaurer Lösung, neben 4-Nitro-indazol (Syst. No. 3473) als Hauptprodukt (NOELTING, *B.* **37**, 2582). — Orangefarbene Warzen (aus Alkohol). F: 147—150°. Löslich in Alkali.

3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-toluol, Bis-benzolazo-o-kresol, $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 130) bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lösung von o-Kresol (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 363). — Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 114—115°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Soda und Ammoniak. Wird von Natronlauge erst in der Wärme mit gelbroter Farbe gelöst.

3.5-Bis-[2-nitro-benzolazo]-2-oxy-toluol, Bis-[o-nitro-benzolazo]-o-kresol $C_{19}H_{14}O_5N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und o-Kresol in Alkohol, neben 2′-Nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 130) (BORSCHE, *A.* **357**, 177). — Dunkelbraune Nädelchen (aus Eisessig). F: 258—260° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig.

3.5-Bis-benzolazo-2-acetoxy-toluol, Bis-benzolazo-o-kresol-acetat $C_{21}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Bis-benzolazo-o-kresol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 364). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

3.5-Bis-o-toluolazo-2-oxy-toluol, Bis-o-toluolazo-o-kresol $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. o-Kresol in Natronlauge (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3260). Bei der Zersetzung von o-Diazotoluol in neutraler Lösung bei 0°, neben wenig Indazol (NOELTING, *B.* **37**, 2574). — Rote Nadeln. F: 146—147° (N.), 148,5° (N., W.). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (N.).

Äthyläther $C_{23}H_{24}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bis-o-toluolazo-o-kresol (s. o.), Äthylbromid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3260). — Goldgelbe Nadeln. F: 102°. Löslich in Äther, Benzol und Chloroform.

3.5-Bis-p-toluolazo-2-oxy-toluol, Bis-p-toluolazo-o-kresol $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. o-Kresol in Natronlauge (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3261). In geringer Menge aus p-Diazotoluol und o-Toluidin in Gegenwart von Natriumdicarbonat, neben 4-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) und 2.4′-Dimethyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 438). — Braune Prismen. F: 164° (M.), 164,5°; schwer löslich in Alkohol (N., W.).

Äthyläther $C_{23}H_{24}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Bis-p-toluolazo-o-kresol durch Behandlung mit Äthylbromid und Natriumäthylat in Alkohol (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3262). — Gelbes Krystallpulver. F: 107—108°; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. ***Azoderivate des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 373).

6-Benzolazo-3-oxy-toluol, Benzol-azo-m-kresol, 4-Oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Bis-benzolazo-m-kresol (S. 135), beim Eingießen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkal. Lösung von m-Kresol (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 366; vgl. GOLDSCHMIDT, KEPPELER, *B.* **33**, 898). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 109°; leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (N., Ko.). Läßt sich durch Zersetzung des Hydrochlorids mit Wasser in dunkelorangefarbenen Krystallen vom Schmelzpunkt 90° erhalten, die $1 H_2O$ enthalten und an der Luft verwittern (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3098). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **91**, 452; vgl. AUWERS, *A.* **360**, 21. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Amino-3-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 593) (N., Ko.). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 185° (F., H.).

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-toluol], m-Chlor-benzol-azo-m-kresol, 3′-Chlor-4-oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin und m-Kresol in alkal. Lösung (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3098). — Wird beim Fällen der Lösungen in Alkohol oder Natronlauge durch Wasser, beim Zerlegen des Hydrochlorids durch Wasser, sowie beim freiwilligen Verdunsten der Lösungen der wasserfreien Verbindung an der Luft in flachen roten Nadeln mit $1 H_2O$ erhalten, die bei 76° schmelzen, luftbeständig sind, aber über konz. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd das Krystallwasser verlieren. Wird bei längerem Kochen der wasserhaltigen Form mit Benzol wasserfrei in derben gelben Prismen erhalten, die bei 104° schmelzen und beim Umkrystallisieren in die wasserhaltige Form übergehen.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-toluol], p-Nitro-benzol-azo-m-kresol, 4′-Nitro-4-oxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin, m-Kresol und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAMBERGER, *B.* **28**, 847). — Violettbraune bronzeglänzende Nädelchen (aus Toluol); orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162,5—163,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Benzol und Ligroin.

6-Benzolazo-3-äthoxy-toluol, Benzol-azo-m-kresol-äthyläther, 4-Äthoxy-2-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.), Natriumäthylat und Äthyljodid in alkoh. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 147). — Orangerote Nadeln. F: 51,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin (J.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **91**, 452; vgl. AUWERS, *A.* **360**, 21. — Liefert bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung Anilin, 6-Amino-3-äthoxy-toluol, 4-Äthoxy-4′-amino-2-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 593) (J.) und ein (nicht isoliertes) o-Semidin (JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 890 Anm. 5, 895).

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-benzoyloxy-toluol], m-Chlor-benzol-azo-m-kresol-benzoat, 3′-Chlor-4-[benzoyloxy]-2-methyl-azobenzol $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3′-Chlor-4-oxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) und Benzoylchlorid (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3099). — Lichtgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101°.

6-o-Toluolazo-3-oxy-toluol, o-Toluol-azo-m-kresol, 4-Oxy-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Toluidin und m-Kresol in alkal. Lösung, neben wenig Bis-o-toluolazo-m-kresol (S. 135) (JACOBSON, *A.* **287**, 186). — Wird beim Behandeln des Hydrochlorids mit Wasser oder bei der Zerlegung des Natriumsalzes mit Säuren in wasserhaltigen hellroten Krystallen erhalten, die bei 83° schmelzen und rasch verwittern (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3099). Wasserfreie orangerote Tafeln (aus Benzol) (J.). Schmilzt wasserfrei bei 112° (J.), 111° (F., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (J.). — $NaC_{14}H_{13}ON_2$. Gelbe Blättchen (J.). — Hydrochlorid. F: 157° (F., H.).

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-2.2′-dimethyl-azobenzol (s. o.), Natriumäthylat und Äthyljodid in alkoh. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 186). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 64°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (J., *A.* **287**, 187). — Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür in Gegenwart von Alkohol entsteht neben anderen Produkten 4-Äthoxy-4′-amino-2.3′-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 594) (J., *A.* **287**, 204).

6-m-Toluolazo-3-oxy-toluol, m-Toluol-azo-m-kresol, 4-Oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Bis-m-toluolazo-m-kresol (S. 136) bei der Einw. von diazo-

tiertem m-Toluidin auf m-Kresol in alkal. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 187). — Orangegelbe Täfelchen (aus Benzol). F: 106—107°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwerer in Alkohol.

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-2.3'-dimethyl-azobenzol (S. 134), Äthyljodid und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 188). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 73°; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (J., *A.* **287**, 188). — Liefert bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Gegenwart von Alkohol neben anderen Produkten 4-Äthoxy-4'-amino-2.2'-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 594) (J., *A.* **287**, 207).

6-p-Toluolazo-3-oxy-toluol, p-Toluol-azo-m-kresol, 4-Oxy-2.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Bis-p-toluolazo-m-kresol (S. 136) bei der Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf m-Kresol in alkal. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 189). — Orangerote Prismen (aus Benzol). F: 135°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und Äther.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ [Formel]

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-2.4'-dimethyl-azobenzol (s. o.), Natriumäthylat und Äthyljodid in alkoh. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 189). — Orangerote Täfelchen (aus Alkohol). F: 64°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (J., *A.* **287**, 189). — Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorür: J., *A.* **287**, 209.

Anisol-⟨2 azo 6⟩-[3-oxy-toluol], o-Anisol-azo-m-kresol, 4-Oxy-2'-methoxy-2-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Anisidin und m-Kresol (KANONNIKOW, Ж. **17**, 369; *J.* **1885**, 1067). — Orangefarbene Krystalle. F: 161°. Etwas löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol.

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 6⟩-3-oxy-toluol], p.p'-Diphenyl-bis-[azo-m-kresol] $C_{26}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Benzidin und m-Kresol in alkal. Lösung (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 101, 104). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. — Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure Benzidin und 6-Amino-3-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 593). — Natriumsalz. Braunes krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Diäthyläther $C_{30}H_{30}O_2N_4 = [-C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus p.p'-Diphenyl-bis-[azo-m-kresol] (s. o.), Äthylbromid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCH., I., *J. pr.* [2] **77**, 110). — Gelbrote Nadeln (aus Toluol). Schmilzt unscharf oberhalb 200° unter Zersetzung.

Dibenzyläther $C_{40}H_{34}O_2N_4 = [-C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Kochen von p.p'-Diphenyl-bis-[azo-m-kresol] (s. o.) mit Benzylchlorid und wäßr.-alkoh. Natronlauge (SCH., I., *J. pr.* [2] **77**, 112). — Rote Blättchen (aus Solventnaphtha). F: 183°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

[6-Nitro-toluol]-⟨2 azo 6⟩-[2-nitro-3-oxy-toluol], 3.3'-Dinitro-4-oxy-2.2'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dinitro-2.2'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3328). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. — Natriumsalz. Rote Nadeln.

Acetat $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Dinitro-4-oxy-2.2'-dimethyl-azobenzol mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (B., Z., *B.* **40**, 3329). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 161°.

2.6- oder 4.6-Bis-benzolazo-3-oxy-toluol, Bis-benzolazo-m-kresol $C_{19}H_{16}ON_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Kresol (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 367). — Rotbraune Blättchen oder Warzen (aus Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther, Chloroform und Benzol. Wird von verd. Kalilauge erst in der Wärme gelöst.

Acetat $C_{21}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156—157° (N., K., *B.* **17**, 368).

2.6- oder 4.6-Bis-o-toluolazo-3-oxy-toluol, Bis-o-toluolazo-m-kresol $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Neben 4-Oxy-2.2'-dimethyl-azobenzol (o-Toluol-azo-

m-kresol, S. 134) bei der Einw. von diazotiertem o-Toluidin auf m-Kresol in alkal. Lösung (JACOBSON, *A.* **287**, 187). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol.

2.6- oder 4.6-Bis-m-toluolazo-3-oxy-toluol, Bis-m-toluolazo-m-kresol $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Neben 4-Oxy-2.3'-dimethyl-azobenzol (m-Toluol-azo-m-kresol, S. 134) bei der Einw. von diazotiertem m-Toluidin auf m-Kresol in alkal. Lösung (J., *A.* **287**, 188). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 102—103°.

2.6- oder 4.6-Bis-p-toluolazo-3-oxy-toluol, Bis-p-toluolazo-m-kresol $C_{21}H_{20}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$. *B.* Neben 4-Oxy-2.4'-dimethyl-azobenzol (p-Toluol-azo-m-kresol, S. 135) bei der Einw. von diazotiertem p-Toluidin auf m-Kresol in alkal. Lösung (J., *A.* **287**, 189). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 107°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Benzol.

3. ***Azoderivate des 4-Oxy-toluols (p-Kresols)*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 389).

3-Benzolazo-4-oxy-toluol, Benzol-azo-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von Anilinnitrat, p-Kresol (Bd. VI, S. 389) und Kaliumnitrit in wäßr. Lösung (MAZZARA, *G.* **9**, 424; *J.* **1879**, 465; LIEBERMANN, V. KOSTANECKI, *B.* **17**, 131). Neben Bis-benzolazo-p-kresol (S. 143) bei Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf p-Kresotinsäure (Bd. X, S. 227) in Gegenwart von Natronlauge (PUXEDDU, MACCIONI, *G.* **37** I, 82). — *Darst.* Man gibt zu einer mit Eis versetzten Lösung von 20 g Anilin in 52 g 30%iger Salzsäure und 400—450 ccm Wasser eine Lösung von 15 g Natriumnitrit und gießt die Benzoldiazoniumchloridlösung in eine gleichfalls durch Eis gekühlte, auf 500 ccm verdünnte Lösung von 22 g p-Kresol in überschüssiger Natronlauge; nach 24 Stunden säuert man an (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 352). Man mischt die Lösung von 10 g salzsaurem Anilin in 4 l Wasser mit einem Gemisch aus 7 g Kaliumnitrit und 30 g 20%iger Salzsäure in 500 ccm Wasser, wartet, bis das Diazoniumsalz sich gebildet hat, und gibt dann die Lösung von 9 g p-Kresol und 15 g Kaliumhydroxyd in 500 ccm Wasser hinzu (L., v. KOST., *B.* **17**, 878). — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol oder aus Benzol + Ligroin); goldglänzende Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 107—108° (PU., MAC.), 108° (L., v. KOST., *B.* **17**, 131), 108—109° (MAZ.). Sublimiert, in kleinen Mengen erhitzt, fast unzersetzt (L., v. KOST., *B.* **17**, 131). Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf (BAMBERGER, *B.* **33**, 1950 Anm.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther (MAZ.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (L., v. KOST., *B.* **17**, 131). Wenig löslich in konzentrierten, leicht in verdünnten warmen Alkalien (NOE., KOHN). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **91**, 454; vgl. AUWERS, *A.* **360**, 22. — Wird durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade (NOE., KOHN, *B.* **17**, 359) oder durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 110° (ODDO, PUXEDDU, *B.* **38**, 2754) in Anilin und 3-Amino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 601) gespalten. Liefert beim Bromieren in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat 5-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 143) (HEWITT, PHILLIPS, *Soc.* **79**, 163). Gibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in geringem Überschuß 6-Acetoxy-3-methyl-azobenzol (S. 138); analog verläuft die Reaktion mit Benzoylchlorid (NOE., KOHN). Beim Erhitzen mit 2—3 Tln. Schwefelkohlenstoff auf 190—210° entstehen 5-Methyl-benzoxazolthion-(2) $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{O}> CS$ (Syst. No. 4278) und 5-Methyl-benzoxazolon-(2)-anil-(2) $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{O}> C:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4278) (JACOBSON, SCHENKE, *B.* **22**, 3235). Phenylisocyanat reagiert sehr langsam mit 6-Oxy-3-methyl-azobenzol; es bildet sich 6-Anilinoformyloxy-3-methyl-azobenzol (isoliert in Form der entsprechenden Hydrazoverbindung, Bd. XV, S. 608) (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1101, 1109). 6-Oxy-3-methyl-azobenzol reagiert in alkal. Lösung nicht mit Benzoldiazoniumchlorid (NOE., KOHN).

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], m-Chlor-benzol-azo-p-kresol, 3'-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 3-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) auf p-Kresol (Bd. VI, S. 389) in stark alkal. Lösung (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1329). — Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], p-Chlor-benzol-azo-p-kresol, 4'-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf p-Kresol in alkal. Lösung (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1326; GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098). — Orangerote

Nadeln (aus Benzol). F: 151—152° (G., P.; Auwers, *A.* **365**, 308), 155° (Meldola, Southerden, *Chem. N.* **69**, 272).

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], o-Brom-benzol-azo-p-kresol, 2′-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Brom-anilin und p-Kresol in alkal. Lösung (Hewitt, Phillips, *Soc.* **79**, 165). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 116°. Ziemlich löslich in Äther, Benzol, Aceton und Essigsäure, schwer in Alkohol und Petroläther.

Br CH₃ ·N:N· OH

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], m-Brom-benzol-azo-p-kresol, 3′-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-anilin durch Kuppeln mit p-Kresol in alkal. Lösung (H., Ph., *Soc.* **79**, 166). — Orangebraune Nadeln. F: 112°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, mäßig in Äther, Petroläther, Essigsäure, schwer in kaltem Alkohol.

Br CH₃ ·N:N· OH

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], p-Brom-benzol-azo-p-kresol 4′-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-anilin durch Kuppeln mit p-Kresol in alkal. Lösung (H., Ph., *Soc.* **79**, 166). — Orangefarbene Blättchen. F: 147°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Petroläther.

CH₃ Br· ·N:N· OH

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], o-Nitro-benzol-azo-p-kresol, 2′-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf p-Kresol in alkal. Lösung (Goldschmidt, Brubacher, *B.* **24**, 2308). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 118°.

NO₂ CH₃ ·N:N· OH

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], m-Nitro-benzol-azo-p-kresol, 3′-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und p-Kresol in alkal. Lösung (Meldola, Hanes, *Soc.* **65**, 838). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 160—161°. Liefert mit Brom in essigsaurer Lösung eine Verbindung $C_{13}H_{10}O_3N_3Br$, die aus Eisessig in braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 198—199° krystallisiert.

NO₂ CH₃ ·N:N· OH

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], p-Nitro-benzol-azo-p-kresol, 4′-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und p-Kresol in sodaalkalischer Lösung (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 453; vgl. Auwers, Rietz, *A.* **356**, 164 Anm.). — Braune Nadeln (aus Alkohol), braune Blättchen (aus Eisessig). F: 186,5° (M.). Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig, Ligroin (Au., R.); unlöslich in kohlensauren, löslich in kaustischen Alkalien (M.).

CH₃ O₂N· ·N:N· OH

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-methoxy-toluol], p-Chlor-benzol-azo-p-kresol-methyläther, 4′-Chlor-6-methoxy-3-methyl-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4′-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung auf dem Wasserbade (Smith, Mitchell, *Soc.* **93**, 846). Man behandelt 4′-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol in alkoh. Suspension mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge, fällt die Lösung mit Silbernitrat und erwärmt das erhaltene Silbersalz mit überschüssigem Methyljodid in Methylalkohol (S., M.). — Orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 68°.

CH₃ Cl· ·N:N· O·CH₃

3-Benzolazo-4-äthoxy-toluol, Benzolazo-p-kresol-äthyläther, 6-Äthoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6—8-stdg. Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) mit Äthylbromid und absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbad (Noelting, Werner, *B.* **23**, 3262). — Rote Blätter mit blauem Reflex (aus Alkohol). F: 48° (N., W.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Wasser und Alkalien (N., W.). Absorptionsspektrum: Tuck, *Soc.* **91**, 454; vgl. Auwers, *A.* **360**, 21. — Läßt sich durch Reduktion in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff in 6-Äthoxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 607) überführen (N., W.).

CH₃ ·N:N· O·C₂H₅

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-äthoxy-toluol], m-Nitro-benzol-azo-p-kresol-äthyläther, 3′-Nitro-6-äthoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Digerieren von 3′-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) in Alkohol mit den berechneten Mengen von Natronlauge und Äthyljodid (Meldola, Hanes, *Soc.* **65**, 839). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol und Benzol). F: 121—122°.

O₂N CH₃ ·N:N· O·C₂H₅

3-Benzolazo-4-acetoxy-toluol, Benzol-azo-p-kresol-acetat, 6-Acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) mit Acetylchlorid (NOELTING, KOHN, *B.* 17, 353) oder Essigsäureanhydrid (NOE., K.; GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* 24, 2301; AUWERS, ECKARDT, *A.* 359, 368). Aus 6-Oxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 610) durch Oxydation mit Eisenchlorid oder Quecksilberchlorid in Äther, neben einer hochmolekularen roten Verbindung (AU., *B.* 40, 2156; AU., E., *A.* 359, 373). — Orangegelbe Nadeln. F: 86—87° (AU., E.), 87—88° (G., BRU.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton (NOE., K.); unlöslich in verd. Alkali (AU., E.). — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer, mit Essigsäure versetzter Lösung 6-Oxy-3-methyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (G., BRU.; AU.; AU., E.). Liefert bei Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung Acetanilid (Bd. XII, S. 237) und 3-Amino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 601) (G., BRU.), beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiaklösung neben diesen Produkten Anilin und 3-Acetamino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 603) (AU., E.). Wird durch alkoh. Salzsäure (NOE., K.) oder alkoh. Natronlauge (AU., E.) zu 6-Oxy-3-methyl-azobenzol verseift. Liefert beim mehrtägigem Stehen mit überschüssigem Brom in Eisessig unter Abspaltung der Acetylgruppe eine Verbindung $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$, die aus Alkohol in goldbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 168° krystallisiert (MELDOLA, SOUTHERDEN, *Chem. N.* 69, 272).

CH3 / ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ / O·CO·CH3

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], m-Chlor-benzol-azo-p-kresol-acetat, 3'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3'-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* 25, 1329). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 73—74° (G., P.; AUWERS, *A.* 365, 307). Leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, löslich in heißem Alkohol und heißem Ligroin (G., P.). — Beim Behandeln der äther. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig (AU., *A.* 365, 307) oder der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure (G., P.) in der Kälte entsteht 3'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 607).

Cl CH3 / ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ / O·CO·CH3

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], p-Chlor-benzol-azo-p-kresol-acetat, 4'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, SOUTHERDEN, *Chem. N.* 69, 272) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* 25, 1327). — Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119° (G., P.,) 120° (M., S.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und soviel Essigsäure, daß gerade Entfärbung eintritt, entsteht 4'-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 607) (G., P.).

CH3 / Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ / O·CO·CH3

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], o-Brom-benzol-azo-p-kresol-acetat, 2'-Brom-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2'-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit Essigsäureanhydrid (HEWITT, PHILLIPS, *Soc.* 79, 165). — Orangebraune Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Aceton, weniger leicht in Alkohol, Essigsäure und Petroläther.

Br CH3 / ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ / O·CO·CH3

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], m-Brom-benzol-azo-p-kresol-acetat, 3'-Brom-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3'-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit Essigsäureanhydrid (H., PH., *Soc.* 79, 166). — Rotbraune Krystalle. F: 61—62°. Leicht löslich in Äther, Benzol, mäßig löslich in anderen organischen Mitteln.

Br CH3 / ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ / O·CO·CH3

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], p-Brom-benzol-azo-p-kresol-acetat, 4'-Brom-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4'-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit Essigsäureanhydrid (H., PH., *Soc.* 79, 166). — Orangefarbige Krystalle. F: 123°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in den übrigen Lösungsmitteln außer Petroläther.

CH3 / Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ / O·CO·CH3

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], o-Nitro-benzol-azo-p-kresol-acetat, 2'-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen von 2'-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* 24, 2308). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99—100°.

NO2 CH3 / ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩ / O·CO·CH3

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], m-Nitro-benzol-azo-p-kresol-acetat, 3′-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3′-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 838). — Orangefarbene Prismen (aus Benzol). F: 143—144°.

O_2N CH_3
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
$O \cdot CO \cdot CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], p-Nitro-benzol-azo-p-kresol-acetat, 4′-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4′-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (AUWERS, *A.* **365**, 310). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 184°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol und Petroläther.

CH_3
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
$O \cdot CO \cdot CH_3$

3-Benzolazo-4-propionyloxy-toluol, Benzol-azo-p-kresol-propionat, 6-Propionyloxy-3-methyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) durch Digestion mit Propionylchlorid (AUWERS, *A.* **364**, 177). — Hellrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 48—49°; in der Kälte ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, leicht in Äther und Benzol (AU., *A.* **364**, 178). — Liefert bei der Reduktion in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam 6-Propionyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 608) (AU., *A.* **364**, 178). Wird beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbade unter Bildung von Propionanilid (Bd. XII, S. 250) verseift (AU., *B.* **42**, 274).

CH_3
$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
$O \cdot CO \cdot C_2H_5$

3-Benzolazo-4-benzoyloxy-toluol, Benzol-azo-p-kresol-benzoat, 6-Benzoyloxy-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) mit Benzoylchlorid (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 353) auf 130—140° (AUWERS, ECKARDT, *A.* **359**, 356). — Gelbe Nadeln. F: 113° (N., K.; AU., E.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und kochendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (N., K.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **91**, 454; vgl. AU., *A.* **360**, 22. — Gibt beim Eintragen von Zinkstaub in die 80° warme Lösung in Essigester + Eisessig bis zur Entfärbung 6-Benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 608) (AU., E.; vgl. GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2305). Liefert beim Kochen in Eisessiglösung mit Zinkstaub vorzugsweise 3-Benzamino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 604) neben Benzanilid (Bd. XII, S. 262), beim Kochen in alkoh. Lösung mit Zinkstaub unter Zusatz von Eisessig vorzugsweise Benzanilid, neben wenig 3-Benzamino-4-oxy-toluol (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *J. pr.* [2] **80**, 145; vgl. AU., E.). Wird von alkoh. Laugen, Piperidin und ähnlichen Mitteln schon in der Kälte leicht verseift (AU., E.).

CH_3
$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
$O \cdot CO \cdot C_6H_5$

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-benzoyloxy-toluol], m-Chlor-benzol-azo-p-kresol-benzoat, 3′-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3′-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) in Benzollösung mit Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1330). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 90° (G., P.). Löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol und heißem Ligroin (G., P.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung 3′-Chlor-6-benzoyl-oxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 608) (AUWERS, *A.* **365**, 307; vgl. G., P.).

Cl CH_3
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
$O \cdot CO \cdot C_6H_5$

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-benzoyloxy-toluol], p-Chlor-benzol-azo-p-kresol-benzoat, 4′-Chlor-6-[benzoyl-oxy]-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{15}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim längeren Kochen von 4′-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) mit Benzoylchlorid in Benzollösung (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1328). — Orangegelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 115° (G., P.). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol (G., P.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung entsteht 4′-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 608) (G., P.).

CH_3
$Cl \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
$O \cdot CO \cdot C_6H_5$

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-benzoyloxy-toluol], o-Brom-benzol-azo-p-kresol-benzoat, 2′-Brom-6-benzoyloxy-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2′-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit überschüssigem Benzoylchlorid (HEWITT, PHILLIPS, *Soc.* **79**, 166). — Orangegelbe Platten. F: 106,5°.

Br CH_3
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
$O \cdot CO \cdot C_6H_5$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-benzoyloxy-toluol], m-Brom-benzol-azo-p-kresol-benzoat, 3′-Brom-6-benzoyloxy-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3′-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit überschüssigem Benzoylchlorid (H., PH., *Soc.* **79**, 166). — Gelbe Krystalle. F: 94°. Leicht löslich in Aceton und Benzol, mäßig in Äther und Essigsäure, schwer in Alkohol und Petroläther.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-benzoyloxy-toluol], p-Brom-benzol-azo-p-kresol-benzoat, 4′-Brom-6-[benzoyl-oxy]-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4′-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) mit überschüssigem Benzoylchlorid (H., PH., *Soc.* **79**, 167). — Krystalle. F: 112°.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-anilinoformyloxy-toluol], Carbanilsäureester des m-Chlor-benzol-azo-p-kresols, 3′-Chlor-6-anilinoformyloxy-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 24-stdg. Stehen von 3′-Chlor-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) mit Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1110). — Orangerote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 135—136°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung 3′-Chlor-6-[anilinoformyl-oxy]-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 608).

2-Benzolazo-4-methyl-phenoxyessigsäure, 6-[Carboxy-methoxy]-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) und Chloressigsäure in alkal. Lösung (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3940). — F: 123°.

3-o-Toluolazo-4-oxy-toluol, o-Toluol-azo-p-kresol, 6′-Oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von diazotiertem o-Toluidin auf p-Kresol (Bd. VI, S. 389) in alkal. Lösung (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3263). — Rote Nadeln mit blauem Reflex. F: 98°. Löslich in Alkohol und Chloroform.

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 6′-Oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol (s. o.) in absolut-alkoholischer Lösung mit Äthylbromid und alkoh. Natriumäthylatlösung auf dem Wasserbad (N., W., *B.* **23**, 3264). — Rote Prismen mit bläulichem Reflex. F: 82—83°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien. — Gibt mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung 6′-Äthoxy-2.3′-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 609).

Acetat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim 2-stdg. Sieden gleicher Gewichtsmengen von 6′-Oxy-2.3′-dimethyl-azobenzol (s. o.), Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (AUWERS, *A.* **365**, 300). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 59°. Leicht löslich in Äther, Benzol, mäßig löslich in Eisessig, schwer in Ligroin und Alkohol. — Liefert bei sehr vorsichtiger Reduktion 6′-Acetoxy-2.3′-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 609).

3-m-Toluolazo-4-oxy-toluol, m-Toluol-azo-p-kresol, 6-Oxy-3.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von diazotiertem m-Toluidin auf p-Kresol in alkal. Lösung (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* **27**, 2703). — Krystalldrusen (aus Ligroin). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und warmem Ligroin.

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-3.3′-dimethyl-azobenzol mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* **27**, 2704). — Prismen (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Bei der Reduktion in alkoh. Suspension mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 5-Äthoxy-2.2′-dimethyl-benzidin(?) (Bd. XIII, S. 714).

Acetat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen gleicher Gewichtsmengen von 6-Oxy-3.3′-dimethyl-azobenzol (s. o.), Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (AUWERS, *A.* **365**, 292, 301). — Dunkelrote Krystalle (aus Ligroin). F: 61—63°. Schwer löslich in der Kälte in Ligroin, Petroläther und Alkohol, sonst leicht löslich. — Liefert bei der Reduktion in essigsaurer Lösung mit Natriumamalgam unter Eiskühlung und Einleiten von Kohlendioxyd 6-Acetoxy-3.3′-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 609).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3-p-Toluolazo-4-oxy-toluol, p-Toluol-azo-p-kresol, 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Toluol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2193a) und p-Kresol in alkal. Lösung (NOELTING, KOHN, *B.* 17, 354). Man behandelt eine Lösung von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) in konz. Schwefelsäure mit Nitrosylschwefelsäure, gießt nach mehrstündigem Stehen vorsichtig in Eiswasser und erhitzt bis zum Sieden (N., K., *B.* 17, 362). — Rötliche Krystalle oder gelbe Tafeln (aus Toluol). F: 112—113° (N., K.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (N., K.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 697. Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **91**, 455; vgl. AU., *A.* **360**, 21. Reagiert mit Phenylisocyanat bei 100° unter Bildung des Carbanilsäureesters des 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzols (s. u.) (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1101, 1109). — **Hydrochlorid.** Verliert beim Liegen an der Luft den Chlorwasserstoff (PIEPENBRINK, *B.* **30**, 1627).

$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$ (mit CH_3 und OH)

Äthyläther $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (JACOBSON, PIEPENBRINK, *B.* 27, 2706). — Hellrote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 43° (J., P.). Kp_{63}: 253—254° (korr.) (J., *A.* **369**, 33 Anm.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **91**, 455; vgl. AUWERS, *A.* **360**, 21. — Gibt bei der Reduktion in alkoh. Suspension mit Zinnchlorür und Salzsäure 5-Äthoxy-4-amino-2.4'-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 611), 4.6'-Diamino-5-äthoxy-2.3'-dimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 715), p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und 3-Amino-4-äthoxy-toluol (Bd. XIII, S. 602) (J., P.; J., *A.* **369**, 19).

Acetat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (s. o.) (NOELTING, KOHN, *B.* 17, 354; MELDOLA, SOUTHERDEN, *Chem. N.* **69**, 272). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 91° (N., K.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung 6-Oxy-3.4'-dimethyl-N'-acetyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 610) (AU., *A.* **365**, 303). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung entsteht Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920) (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* 25, 1325; vgl. M., S.). Ist außergewöhnlich leicht verseifbar, z. B. schon beim Schütteln seiner äther. Lösung mit verd. Salzsäure (AU., *A.* **365**, 304).

Propionat $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (s. o.) beim Kochen mit Propionsäureanhydrid (AUWERS, *A.* **364**, 179). — Dunkelrote Blättchen (aus Ligroin). F: 62°. Leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Ligroin. Liefert bei vorsichtiger Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholisch-essigsaurer Lösung 6-Propionyloxy-3.4'-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 609).

Benzoat $C_{21}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Benzoylchlorid (NOELTING, KOHN, *B.* 17, 354). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95° (N., K.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung entsteht Benz-p-toluidid (Bd. XII, S. 926) (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1325).

Carbanilsäureester $C_{21}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (s. o.) und Phenylisocyanat durch Erwärmen im geschlossenen Gefäß auf 100° (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1109). — Hellorangegelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung 6-[Anilinoformyloxy]-3.4'-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 609).

o-Xylol-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], asymm.-o-Xylol-azo-p-kresol, 6'-Oxy-3.4.3'-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem asymm. o-Xylidin mit p-Kresol in stark verdünnter alkalischer Lösung (AUWERS, *A.* **365**, 291, 304). — Braungelbes Krystallpulver (aus verd. Eisessig). F: 131—132°. Leicht löslich in Äther und Eisessig, mäßig löslich in Alkohol, schwer in Ligroin und Methylalkohol.

$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$ (mit CH_3, CH_3 und OH)

Acetat $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsteile von 6'-Oxy-3.4.3'-trimethyl-azobenzol (s. o.), Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (AU., *A.* **365**, 292, 304). — Orangegelbe Blättchen und Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 106—106,5°.

m-Xylol-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], asymm.-m-Xylol-azo-p-kresol, 6'-Oxy-2.4.3'-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem salzsaurem asymm. m-Xylidin mit p-Kresol in alkal. Lösung (JACOBSON, *A.* **369**, 31). — Rotbraune Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 85°. Läßt

$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$ (mit CH_3, CH_3 und OH)

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

sich bei 30 mm Druck bei 230—233° ohne erhebliche Zersetzung überdestillieren. Leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin und Benzol in der Kälte; fast unlöslich in konz. Natronlauge.

Äthyläther $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 6'-Oxy-2.4.3'-trimethyl-azobenzol (S. 141) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (J., *A.* **369**, 32). — Rote Tafeln (aus Ligroin). F: 51°. Kp_{25}: 238—242°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol und kaltem Benzol. — Gibt bei der Reduktion in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure 5'-Äthoxy-4'-amino-2.4.2'-trimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 612) und 4.2'-Diamino-5-äthoxy-2.3'.5'-trimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 721) neben anderen Produkten.

3-α-Naphthalinazo-4-oxy-toluol, α-Naphthalin-azo-p-kresol $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem α-Naphthylamin mit p-Kresol in alkal. Lösung (Auwers, *A.* **365**, 291, 311). — Blauviolette Kryställchen. F: 102—104°.

Acetat $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen gleicher Gewichtsmengen von α-Naphthalin-azo-p-kresol, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (Au., *A.* **365**, 292, 312). — Hellrotes Krystallpulver (aus verd. Methylalkohol). F: 109—111°. Leicht löslich in Eisessig, Äther und Aceton, schwerer in Alkohol und Ligroin. — Liefert durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung N-[6-Acetoxy-3-methyl-phenyl]-N'-α-naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 609).

3-β-Naphthalinazo-4-oxy-toluol, β-Naphthalin-azo-p-kresol $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem β-Naphthylamin mit p-Kresol in alkal. Lösung (Au., *A.* **365**, 291, 312). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Aceton, schwerer in Alkohol und Ligroin.

Acetat $C_{19}H_{16}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen gleicher Gewichtsteile von β-Naphthalin-azo-p-kresol, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Au., *A.* **365**, 292, 313). — Gelbrotes krystallinisches Pulver (aus Ligroin). F: 95—96°. Liefert in Alkohol bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure N-[6-Acetoxy-3-methyl-phenyl]-N'-β-naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 609).

Anisol-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], p-Anisol-azo-p-kresol, 6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem p-Anisidin mit p-Kresol in alkal. Lösung (Au., *A.* **365**, 291, 305). — Hellrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, mäßig in Eisessig, schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol.

Phenetol-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], p-Phenetol-azo-p-kresol, 6-Oxy-4'-äthoxy-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Phenetidin und p-Kresol in alkal. Lösung (Liebermann, v. Kostanecki, *B.* **17**, 883; Auwers, *A.* **365**, 291, 306). — Goldglänzende Blättchen. F: 102° (Au.), 103—104° (L., v. K.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (L., v. K.). — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in p-Phenetidin und 3-Amino-4-oxy-toluol (L., v. K.).

Anisol-⟨4 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], p-Anisol-azo-p-kresol-acetat, 4'-Methoxy-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsteile von 6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-azo-benzol (s. o.), Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Auwers, *A.* **365**, 292, 305). — Gelbrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 60—61°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Alkohol und Ligroin.

Phenetol-⟨4 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], p-Phenetol-azo-p-kresol-acetat, 4'-Äthoxy-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen gleicher Gewichtsteile von 6-Oxy-4'-äthoxy-3-methyl-azobenzol (s. o.), Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Auwers, *A.* **365**, 292, 306). — Hellrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 105°. — Liefert durch Reduktion in eiskalter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Eisessig 4'-Äthoxy-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 609).

6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-methoxy-toluol (Bd. VI, S. 412) in methylalkoholischer Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam oder besser in alkoh. Lösung mit der berechneten

Menge Zinnchlorür in Natronlauge (BRASCH, FREYSS, *B.* **24**, 1963, 1964). Durch Kuppeln von diazotiertem 3-Amino-4-methoxy-toluol (Bd. XIII, S. 602) mit p-Kresol in stark alkalischer Lösung und Methylieren des entstandenen Monomethyläthers (BR., FR.). Durch Reduktion von 6.6′-Dimethoxy-3.3′-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2212) (BR., FR.). — Scharlachrote Prismen (aus Benzol). F: 178—179°. Schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Methylalkohol, leicht in Eisessig, Chloroform und Benzol. — Wird in heißer salzsaurer Lösung durch Zinnchlorür in 4.4′-Diamino-5.5′-dimethoxy-2.2′-dimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 815) übergeführt.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol] $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man suspendiert salzsaures 4-Amino-azobenzol (Syst. No. 2172) in etwas Alkohol, gibt 1 Mol.-Gew. Salzsäure hinzu, gießt in Wasser, kühlt mit Eis und versetzt allmählich mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit; man läßt einige Zeit stehen und gießt dann das Gemisch in eine eiskalte alkalische Lösung von p-Kresol; nach mehrstündigem Stehen erwärmt man und krystallisiert den ausgeschiedenen Niederschlag aus Eisessig um (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 354). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 160°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig; wenig löslich in heißen Alkalien. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 3⟩-4-oxy-toluol], p.p′-Diphenyl-bis-[azo-p-kresol] $C_{26}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und p-Kresol in ätzalkalischer Lösung (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 104). — Orangefarbenes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Wasser; unlöslich in wäßr. Natronlauge; löslich in alkoh. Natronlauge mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit schwarzbrauner Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Benzidin und 3-Amino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 601).

3-Benzolazo-5-brom-4-oxy-toluol, 5-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Bromierung von 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat bei höchstens 12° (HEWITT, PHILLIPS, *Soc.* **79**, 163). Aus diazotiertem Anilin und 3-Brom-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 405) (H., PH.). — Rote Nadeln (aus Äther). F: 123° (H., PH.; AUWERS, *A.* **365**, 299). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Eisessig, leicht in Alkohol, Aceton, Petroläther; schwer löslich in Alkalien (H., PH.).

Acetat $C_{15}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 5-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol mit 3 Gew.-Tln. Essigsäureanhydrid (H., PH., *Soc.* **79**, 164). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (AUWERS, *A.* **365**, 299), 83° (H., PH.). Leicht löslich in Aceton und Benzol, löslich in Alkohol, Essigsäure und Petroläther (H., PH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung 5-Brom-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 611) (AU.).

Benzoat $C_{20}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 5-Brom-6-oxy-3-methyl-azobenzol (s. o.) mit Benzoylchlorid (HEWITT, PHILLIPS, *Soc.* **79**, 164). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in Äther und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol und Petroläther.

Benzolazo-[4-methoxy-phenyl]-nitromethan $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu [α-Nitro-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NO_2):N\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 326.

Benzolazo-[4-methoxy-phenyl]-dinitromethan $C_{14}H_{12}O_5N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(NO_2)_2\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

3.5-Bis-benzolazo-4-oxy-toluol, Bis-benzolazo-p-kresol $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von diazotiertem Anilin auf p-Kresotinsäure (Bd. X, S. 227) in Gegenwart von Natronlauge, neben Benzolazo-p-kresol (6-Oxy-3-methyl-azobenzol; S. 136) (PUXEDDU, MACCIONI, *G.* **37** I, 82). — Tiefrote nadelförmige Prismen. F: 180°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien. Färbt sich mit konz. Salzsäure blau.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4. ***Azoderivate des ω-Oxy-toluols (Benzylalkohols)*** $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 428).

2-Benzolazo-benzylalkohol, 2-Oxymethyl-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kondensation von Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) mit 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Essigsäure (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 1136; *Bl.* [3] **29**, 744). In geringer Menge bei der Reduktion eines Gemisches von Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) und 2-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) durch Alkohol, Natronlauge und Zinkstaub auf dem Wasserbad (F., *C. r.* **136**, 1138; *Bl.* [3] **29**, 744). — Orangegelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 77—78°; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin (F., *C. r.* **136**, 1136; *Bl.* [3] **29**, 745). — Liefert beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure im Wasserbad 2-Phenyl-indazol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}>N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3473) (F., *C. r.* **136**, 1137; *Bl.* [3] **29**, 745). Beim Erhitzen von 2-Oxymethyl-azobenzol (ohne Schwefelsäure) auf 130° entsteht neben 2-Phenyl-indazol in geringer Menge eine in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 76° krystallisierende Verbindung (F., *C. r.* **136**, 1137; *Bl.* [3] **29**, 743; **33**, 80).

Formel: $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (CH₂·OH in o-Stellung)

Acetat $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 5 g Acetylchlorid auf 8 g 2-Oxymethyl-azobenzol (s. o.), gelöst in 90 g Pyridin, bei —5° bis —10° (F., *C. r.* **138**, 1427; *Bl.* [3] **31**, 868). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 38—39°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen im Vakuum unter Abspaltung von Essigsäure in 2-Phenyl-indazol über.

2-p-Toluolazo-benzylalkohol, 4'-Methyl-2-oxymethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) und 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) in Eisessig (F., *C. r.* **138**, 1276; *Bl.* [3] **31**, 869). — Orangerote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 92,5—93°. Ziemlich löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Wasser. — Verwandelt sich beim Erhitzen mit 50%iger Schwefelsäure in 2-p-Tolyl-indazol (Syst. No. 3473).

Formel: $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$

2.2'-Bis-methoxymethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-[2-nitro-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 448) mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge, neben Methyl-[2-amino-benzyl]-äther (Bd. XIII, S. 616) und anderen Produkten (F., *C. r.* **137**, 522; *Bl.* [3] **31**, 42). — Rote Prismen (aus Petroläther). F: 68,5°. — Geht beim Erhitzen im Vakuum auf 150—200° unter Abspaltung von Methylalkohol in 2-[2-Methoxymethyl-phenyl]-indazol (Syst. No. 3473) über.

Formel: $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$

3.3'-Bis-oxymethyl-azobenzol, m.m'-Azobenzylalkohol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 449) mit alkoh. Natronlauge, neben m.m'-Azobenzoesäure (S. 233) (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1168; *A. ch.* [8] **6**, 417). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). F: 106°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol; unlöslich in Alkali.

Formel: $HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3.3'-Bis-oxymethyl-azobenzol (s. o.) und Benzoylchlorid (C., *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1169; *A. ch.* [8] **6**, 418). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 124°. Fast unlöslich in Benzol.

4.4'-Bis-oxymethyl-azobenzol, p.p'-Azobenzylalkohol $C_{14}H_{14}O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 450) mit Zinkstaub und Natronlauge (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 877 Anm.). Aus 4-Nitro-benzylalkohol durch Kochen mit alkoh. Natronlauge, neben p.p'-Azobenzoesäure (S. 236); in geringer Menge durch Kochen mit 10%iger wäßr. Natronlauge, neben p.p'-Azobenzaldehyd (S. 210), p.p'-Azobenzoesäure, 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389) und anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1170; *A. ch.* [8] **6**, 419). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 178° (C.; F.).

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4'-Bis-oxymethyl-azobenzol (s. o.) mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1170; *A. ch.* [8] **6**, 420). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$.

1. ***Azoderivate des 4-Oxy-o-xylols (asymm. o-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 480).

3-Benzolazo-4-oxy-o-xylol, vic. Benzolazo-asymm.-o-xylenol, 6-Oxy-2.3-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, Formel I. Von Diepolder, *B.* **42,** 2918 als 3.4-Dimethyl-o-chinon-phenylhydrazon-(2) (Formel II) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. Auwers, *A.* **360,** 18. — *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) in verd. Natronlauge, neben viel 6-Oxy-3.4-dimethyl-azobenzol (s. u.) (D., *B.* **42,** 2919). — Täfelchen oder Prismen (aus Alkohol); pleochroitisch (gelb und braun) (D.). Leicht löslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht in Petroläther; spurenweise löslich in kalter, etwas besser in heißer verdünnter Natronlauge mit rötlichgelber Farbe (D.).

I. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2(OH)$ II. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_2(CH_3)_2(:O)$

5-Benzolazo-4-oxy-o-xylol, symm. Benzolazo-asymm.-o-xylenol, 6-Oxy-3.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, Formel III. Von Diepolder, *B.* **42,** 2918 als 4.5-Dimethyl-o-chinon-mono-phenylhydrazon (Formel IV) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. Auwers, *A.* **360,** 18. — *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) in verd. Natronlauge (Au., *A.* **365,** 291, 297; D., *B.* **42,** 2919), neben wenig 6-Oxy-2.3-dimethyl-azobenzol (s. o.) (D.). — Rote Nadeln (aus Alkohol) mit violettem Oberflächenschimmer. F: 130° (Au.). 100 Tle. gewöhnlichen Alkohols lösen bei Siedetemperatur ca. 4,5 g, bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0,2 g (D.). 500 ccm heißer $^1/_2$%iger Natronlauge lösen ca. 0,5 g, die sich beim Erkalten größtenteils abscheiden (D.). Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Eisessig entsteht 5-Amino-4-oxy-o-xylol (Bd. XIII, S. 629) (D.).

III. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2(OH)$ IV. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_2(CH_3)_2(:O)$

Acetat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen gleicher Gewichtsmengen von 6-Oxy-3.4-dimethyl-azobenzol (s. o.), Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (Auwers, *A.* **365,** 292, 297). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 113°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung 6-Acetoxy-3.4-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 611).

2. ***Azoderivat des 2-Oxy-m-xylols (vic.-m-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 485).

5-Benzolazo-2-oxy-m-xylol, Benzol-azo-vic.-m-xylenol, 4-Oxy-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus vic.-m-Xylenol (Bd. VI, S. 485) und diazotiertem Anilin in alkal. Lösung (Auwers, Markovits, *B.* **41,** 2340). — Chromgelbe Tafeln und Prismen (aus Ligroin). F: 95—96°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$

3. ***Azoderivate des 4-Oxy-m-xylols (asymm. m-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 486).

5-Benzolazo-4-oxy-m-xylol, Benzol-azo-asymm.-m-xylenol, 2-Oxy-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (Auwers, *A.* **365,** 291, 295). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 90°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, leicht in Ligroin und Alkohol.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(OH)(CH_3)_2$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-m-xylol], p-Nitro-benzol-azo-asymm.-m-xylenol, 4′-Nitro-2-oxy-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) in Wasser unter Zusatz von Natronlauge, versetzt mit Sodalösung und darauf mit 4-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) (Auwers, Rietz, *A.* **356,** 164 Anm.; vgl. Auwers, Michaelis, *B.* **47** [1914], 1293 Anm.). — Rote Nädelchen (aus Eisessig). F: 193°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig, Ligroin.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(OH)(CH_3)_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5-Benzolazo-4-acetoxy-m-xylol, Benzol-azo-asymm.-m-xylenol-acetat, 2-Acetoxy-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Kochen gleicher Gewichtsmengen von 2-Oxy-3.5-dimethyl-azobenzol (S. 145), Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (AUWERS, *A.* **365**, 292, 296). — Hellrote Nadeln (aus Ligroin). F: 68°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Gegenwart von Alkohol 2-Acetoxy-3.5-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 612).

$CH_3 \cdot CO \cdot O$ CH_3 / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2$ / CH_3

5-p-Toluolazo-4-oxy-m-xylol, p-Toluol-azo-asymm.-m-xylenol, 2-Oxy-3.5.4'-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppelung von diazotiertem p-Toluidin mit asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) (JACOBSON, *A.* **369**, 24). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Ziemlich leicht löslich in Petroläther; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem verdünntem Alkali.

HO CH_3 / $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2$ / CH_3

Äthyläther $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-3.5.4'-trimethyl-azobenzol (s. o.) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (J., *A.* **369**, 25). — Rote prismatische Blättchen (aus Petroläther). F: 51,5—52,5°. Sehr leicht löslich in Petroläther, kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. — Gibt bei der Reduktion in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure 3-Äthoxy-4-amino-2.6.4'-trimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 632), 4.6'-Diamino-3-äthoxy-2.6.3'-trimethyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 720), p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und 5-Amino-4-äthoxy-m-xylol (Bd. XIII, S. 630) neben anderen Produkten.

6-Benzolazo-4-oxy-m-xylol, 5-Oxy-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Phenylhydrazino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-on-(6) (Bd. XV, S. 622) und Eisenchlorid in verd. Salzsäure (BAMBERGER, REBER, *B.* **40**, 2264). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin + Petroläther). F: 113,5—114°. Leicht löslich in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol, heißem Petroläther und Ligroin. Leicht löslich in verd. Natronlauge. In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich. — Läßt sich durch Erhitzen in Ligroin mit Aluminiumamalgam und Wasser reduzieren unter Bildung von 6-Amino-4-oxy-m-xylol (Bd. XIII, S. 631). — Natriumsalz. Orangegelbe bronzeglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

CH_3 / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot CH_3$ / OH

Benzoat $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Oxy-2.4-dimethyl-azobenzol (s. o.) in Natronlauge mit Benzoylchlorid (B., R., *B.* **40**, 2265). — Orangefarbene Nadeln oder Blättchen (aus siedendem Alkohol). F: 115—116°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in heißem Ligroin, sehr leicht in heißem Eisessig.

4. ***Azoderivat des 5-Oxy-m-xylols (symm. m-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 492).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[5-oxy-m-xylol], p-Nitro-benzol-azo-symm.-m.-xylenol, 4'-Nitro-4-oxy-2.6-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst symm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 492) unter Zusatz von etwas Natronlauge in Wasser, versetzt mit Sodalösung und dann mit 4-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) (AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 165 Anm.). — Rote Nädelchen (aus Eisessig). F: 166—167°. Leicht löslich in Äther, Benzol, ziemlich schwer in Eisessig, wenig in Alkohol, Ligroin.

CH_3 / $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot OH$ / CH_3

5. ***Azoderivate des eso-Oxy-p-xylols (p-Xylenols)*** $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 494).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-oxy-p-xylol], p-Nitro-benzol-azo-p-xylenol, 4'-Nitro-4-oxy-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) unter Zusatz von etwas Natronlauge in Wasser, versetzt mit Sodalösung und dann mit 4-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) (AU., R., *A.* **356**, 164 Anm.). — Violette Nädelchen (aus Eisessig). F: 222° bis 223°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig, Ligroin.

CH_3 / $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot OH$ / CH_3

[6-Nitro-p-xylol]-⟨2 azo 5⟩-[6-nitro-2-oxy-p-xylol] (?), 6.3'-Dinitro-4-oxy-2.5.2'.5'-tetramethyl-azobenzol (?) $C_{16}H_{16}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 6-Nitro-2-amino-p-xylol (Bd. XII, S. 1141) in verdünnt-essigsaurer Lösung, neben 4-Nitro-6-methyl-indazol (Syst. No. 3474) (NOELTING, *B.* **37**, 2592). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 226—227°. Löslich in Alkalien.

O_2N CH_3 CH_3 / $C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H \cdot OH$ (?) / CH_3 O_2N CH_3

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4. Azoderivate des 5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzols (Pseudocumenols) $C_9H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 509).

6-Benzolazo-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Benzol-azo-pseudocumenol, 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_2$, Formel I. *B.* Aus Diazobenzol und Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 886). — Braune Säulchen (aus Alkohol). F: 93—94° (L., v. K.). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt (L., v. K.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol Anilin und 6-Amino-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 642) (L., v. K.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff im Druckrohr auf 190—210° 4.5.7-Trimethyl-benzoxazolthion (Formel II) (Syst. No. 4278) und 4.5.7-Trimethyl-benzoxazolon-anil (Syst. No. 4278) (JACOBSON, SCHENKE, *B.* **22**, 3238).

I. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot OH$ (H₃C, CH₃ oben; HO, CH₃ unten) — II. $(CH_3)_3C_6H < {NH \atop O} > CS$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol], p-Nitro-benzol-azo-pseudocumenol, 4'-Nitro-6-oxy-2.3.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) unter Zusatz von etwas Natronlauge in Wasser und versetzt mit Sodalösung und dann mit 4-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) (AUWERS, RIETZ, *A.* **356**, 165 Anm.). — Schmutzigbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 209—210°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, Eisessig und Ligroin.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot OH$

6-Benzolazo-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol, Benzol-azo-pseudocumenol-acetat, 6-Acetoxy-2.3.5-trimethyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2307; vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 73—74° (G., B.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung 6-Acetoxy-2.3.5-trimethyl-hydrazobenzol(?) (Bd. XV, S. 612).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$

[1.2.4-Trimethyl-benzol]-⟨5 azo 6⟩-[5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol], Pseudocumol-azo-pseudocumenol, 6-Oxy-2.3.5.2'.4'.5'-hexamethyl-azobenzol $C_{18}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Pseudocumidin und Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 885). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°. Unlöslich in Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit Orangefarbe.

$(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot OH$

5. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. *Azoderivate des 2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Carvacrols)* $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ (Bd. VI, S. 527).

5-Benzolazo-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Benzol-azo-carvacrol, 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Bis-benzolazo-carvacrol (S. 148) beim Versetzen einer verdünnten alkalischen Lösung von Carvacrol (Bd. VI, S. 527) mit einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid; man trennt die Reaktionsprodukte durch Kalilauge, in der das Bis-benzolazo-carvacrol unlöslich ist (MAZZARA, *G.* **15**, 214). — Rötlichgelbe Krystalle (aus Benzin). Erweicht gegen 60° und schmilzt bei 80—85° (M.), 85° (ODDO, PUXEDDU, *B.* **38**, 2754). Löslich in Chloroform und Äther, leicht löslich in verd. Alkohol und in Alkalien (M.). Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure und Behandeln der entzinnten Lösung mit Eisenchlorid wird Thymochinon (Bd. VII, S. 662) erhalten (M.). Bei der Reduktion mit Phenylhydrazin entsteht 5-Amino-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. XIII, S. 652) (O., P.).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH(CH_3)_2)(CH_3) \cdot OH$

[2-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol]-⟨5 azo 4⟩-triphenylmethan-⟨4' azo 5⟩-[2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol], Triphenylmethan-4.4'-bis-[⟨azo 5⟩-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol], p.p'-Triphenylmethan-bis-[azo-carvacrol] $C_{39}H_{40}O_2N_4(?)$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 1 Mol.-Gew. diazotiertem 4.4'-Diamino-triphenylmethan und 2 Mol.-Gew. Carvacrol in alkal. Lösung (MAZZARA, *G.* **15**, 307). — Purpurrote amorphe Masse. Schmilzt gegen 130°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloro-

$HO \cdot C_6H_2(CH(CH_3)_2)(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2((CH_3)_2CH)(CH_3) \cdot OH$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

form und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die bei 100° getrocknete Substanz entspricht der Formel $C_{78}H_{78}O_3N_8$ und ist schwer löslich in Kalilauge. — Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure und darauffolgende Oxydation des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid entsteht Thymochinon (Bd. VII, S. 662). — Silbersalz. Roter Niederschlag.

3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Bis-benzolazo-carvacrol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol (Benzol-azo-carvacrol, S. 147), beim Versetzen einer verdünnten alkalischen Lösung von Carvacrol (Bd. VI, S. 527) mit einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (M., *G.* **15**, 214, 217). — Rotbraune Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 126°. Löslich in Chloroform, sehr wenig löslich in verd. Alkohol; unlöslich in Alkalien.

CH₃ · OH · C_6H_5·N:N· · N:N·C_6H_5 · CH(CH₃)₂

Benzol-⟨1 azo 3⟩-[2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol]-⟨5 azo 4⟩-triphenylmethan-⟨4′ azo 5⟩-[2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol] $C_{45}H_{44}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von p.p′-Triphenylmethan-bis-[azo-carvacrol] (S. 147) in verd. Kalilauge mit Benzoldiazoniumchlorid (M., *G.* **15**, 311). — Dunkelrot, krystallinisch. Löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid entstehen Thymochinon (Bd. VII, S. 662) und 6-Oxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 285).

·N:N CH(CH₃)₂ (CH₃)₂CH · HO· ·N:N· ·CH(C_6H_5)· ·N:N· ·OH · CH₃ CH₃

2. ***Azoderivate des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Thymols)*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (Bd. VI, S. 532).

6-Benzolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Benzol-azo-thymol, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Bis-benzolazo-thymol (S. 150) beim Versetzen einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit einer verdünnten alkalischen Lösung von Thymol (Bd. VI, S. 532); man trennt die Reaktionsprodukte durch Kalilauge, in der Bis-benzolazo-thymol unlöslich ist (MAZZARA, POSSETTO, *G.* **15**, 53). Aus Thymochinon-benzoylphenylhydrazon-(1) (Bd. XV, S. 253) mit alkoh. Kali (MC PHERSON, *Am.* **22**, 375). Entsteht in geringer Menge aus „Dithymochinon" (Bd. VII, S. 663), gelöst in Alkohol, und salzsaurem Phenylhydrazin, neben dem Bis-phenylhydrazon des Dithymochinons (Bd. VII, S. 663) als Hauptprodukt (LAGODZINSKI, MATEESCU, *B.* **27**, 959). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (MC PH.). — Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid wird Thymochinon erhalten (Bd. VII, S. 662) (MAZ., *G.* **15**, 229).

CH₃ · ·N:N· ·OH · CH(CH₃)₂

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol], o-Nitro-benzol-azo-thymol, 2′-Nitro-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol $C_{16}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1,6 g Thymochinon (Bd. VII, S. 662) in 50 ccm Alkohol und 1,8 g salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) in 25 ccm Wasser (BORSCHE, *A.* **357**, 178). Aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Thymol (Bd. VI, S. 532) in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben sehr wenig Bis-[o-nitro-benzolazo]-thymol (S. 150) (B.). — Rote Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 145°.

NO₂ CH₃ · ·N:N· ·OH · CH(CH₃)₂

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol], o.p-Dinitro-benzol-azo-thymol, 2′.4′-Dinitro-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 489) in der berechneten Menge Salzsäure und siedendem Alkohol mit Thymochinon (Bd. VII, S. 662) in heißem Alkohol (B., *A.* **357**, 181). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180°. Löslich in Natronlauge mit violettblauer Farbe.

NO₂ CH₃ · O₂N· ·N:N· ·OH · CH(CH₃)₂

6-Benzolazo-3-benzoyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Benzol-azo-thymol-benzoat, 4-Benzoyloxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol $C_{23}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol (Benzol-azo-thymol, s. o.) durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (MC PHERSON, *Am.* **22**, 375). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Ligroin.

CH₃ · ·N:N· ·O·CO·C_6H_5 · CH(CH₃)₂

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

6-α-Naphthalinazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, α-Naphthalin-azo-thymol $C_{20}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und Thymol (Bd. VI, S. 532) in alkal. Lösung (McPherson, Gore, *Am.* **25**, 495). Aus Thymochinon-[benzoyl-α-naphthyl-hydrazon]-(1) (Bd. XV, S. 564) durch Verseifung (McPh., G.). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 117,5°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol.

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)[CH(CH_3)_2]$

Benzoat $C_{27}H_{24}O_2N_2 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Naphthalin-azo-thymol (s. o.) durch Benzoylchlorid und Alkali (McPh., G., *Am.* **25**, 496). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Ligroin, wenig in Alkohol.

Benzoyl-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-diimid, 6-Benzoylazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit Thymochinon-benzoylhydrazon-(1) (Formel II), Bd. IX, S. 323.

I. $HO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ II. $O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

[4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{17}H_{19}O_2N_3$, Formel III, ist desmotrop mit Thymochinon-phenylsemicarbazon-(1) (Formel IV), Bd. XII, S. 381.

III. $HO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ IV. $O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

Hippuryl-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-diimid, 6-Hippurylazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{19}H_{21}O_3N_3$, Formel V, ist desmotrop mit Thymochinon-hippurylhydrazon-(1) (Formel VI), Bd. IX, S. 246.

V. $HO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ VI. $O:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

[3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol]-⟨6 azo 4⟩-triphenylmethan-⟨4′ azo 6⟩-[3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol], Triphenylmethan-4.4′-bis-[⟨azo 6⟩-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol], p.p′-Triphenylmethan-bis-[azo-thymol] $C_{39}H_{40}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von diazotiertem 4.4′-Diamino-triphenylmethan in eine verdünnte und kalte Lösung von Thymolkalium (Mazzara, *G.* **15**, 46). — Flockiger Niederschlag (aus Chloroform + Petroläther). F: 170°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Kalilauge. Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid wird Thymochinon (Bd. VII, S. 662) gebildet. Einw. von Phosphorpentachlorid: M.

$HO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$

[6 oder 3-Chlor-4-oxy-2 oder 5-methyl-5 oder 2-isopropyl-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_{11}H_{14}O_2N_3Cl = HO \cdot C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ ist desmotrop mit 6-Chlor-thymochinon-monosemicarbazon $O:C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. VII, S. 666.

Benzoyl-[3-brom-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-diimid, 6-Benzoylazo-2-brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol $C_{17}H_{17}O_2N_2Br$, Formel VII, ist desmotrop mit 3-Brom-thymochinon-benzoylhydrazon-(1) (Formel VIII), Bd. IX, S. 323.

VII. $HO \cdot C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ VIII. $O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

[3-Brom-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{17}H_{18}O_2N_3Br$, Formel IX, ist desmotrop mit 3-Brom-thymochinon-phenylsemicarbazon-(1) (Formel X), Bd. XII, S. 382.

IX. $HO \cdot C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ X. $O:C_6HBr(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2.6-Bis-benzolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Bis-benzolazo-thymol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol (Benzol-azo-thymol, S. 148) beim Versetzen einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit einer verdünnten alkalischen Lösung von Thymol (Bd. VI, S. 532) (MAZZARA, POSSETTO, *G.* **15**, 55). — Rotbraune Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 168° (M., P.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, wenig in Alkohol (M., P.). — Behandelt man Bis-benzolazo-thymol mit Zinn und Salzsäure und oxydiert die entzinnte Lösung mit Eisenchlorid, so resultiert 3-Oxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 284) (M., *G.* **15**, 230).

CH_3 ; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$; $\cdot N:N\cdot C_6H_5$; $\cdot OH$; $CH(CH_3)_2$

2.6-Bis-[2-nitro-benzolazo]-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol, Bis-[o-nitro-benzolazo]-thymol $C_{22}H_{20}O_5N_6 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2]\cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Thymol (Bd. VI, S. 532) in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben 2'-Nitro-4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol (o-Nitro-benzol-azo-thymol, S. 148) (BORSCHE, *A.* **357**, 179). — Schwarzbraune Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 179—180°.

6. Azoderivat des 2-Oxy-1.4-di-tert.-butyl-benzols $C_{14}H_{22}O = [(CH_3)_3C]_2C_6H_3\cdot OH$.

5-Benzolazo-2-oxy-1.4-di-tert.-butyl-benzol, 4-Benzolazo-2.5-di-tert.-butyl-phenol $C_{20}H_{26}ON_2$, Formel I. Von GUREWITSCH, *B.* **32**, 2427, als 2.5-Di-tert.-butyl-chinon-monophenylhydrazon (Formel II) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Di-tert.-butyl-chinon (Bd. VII, S. 670) mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (GUREWITSCH, *B.* **32**, 2427). — Hellbraune Krystalle (aus Benzol). F: 212°.

I. $(CH_3)_3C$; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot OH$; $C(CH_3)_3$ II. $(CH_3)_3C$; $\cdot NH\cdot N:$; $:O$; $C(CH_3)_3$

b) Azoderivate einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) $C_{16}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf ar.Tetrahydro-α-naphthol (Bd. VI, S. 578) in alkal. Lösung (BAMBERGER, BORDT, *B.* **23**, 216; JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 898), neben 2.4-Bis-benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (s. u.) (J., T.). — Rotgelbe Stäbchen oder metallglänzende, cantharidengrüne Täfelchen (aus Alkohol), die bei 120° orangerot werden (J., T.). F: 144—145° (J., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin (J., T.). — Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, Entzinnung des ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes und Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure wird ar.Tetrahydro-α-naphthochinon (Bd. VII, S. 687) gebildet (J., T.).

OH ; H_2C ; CH_2 ; H_2C ; CH_2 ; $N:N\cdot C_6H_5$

Äthyläther $C_{18}H_{20}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_{10}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) durch Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Äthyljodid (JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 899). — Goldglänzende orangerote Balken (aus Alkohol). F: 91,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Durch Einw. von Zinnchlorür in Alkohol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure werden 4-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 662), 4-[4-Amino-anilino]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 662) und 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 663) erhalten.

2.4-Bis-benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) $C_{22}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4-[Benzolazo]-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (s. o.) aus ar. Tetrahydro-α-naphthol (Bd. VI, S. 578) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (J., T., *B.* **31**, 898). — F: 156°. Sehr leicht löslich in Benzol, wenig in kaltem Eisessig; unlöslich in verd. Natronlauge.

OH ; H_2C ; CH_2 ; $\cdot N:N\cdot C_6H_5$; H_2C ; CH_2 ; $N:N\cdot C_6H_5$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

c) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Azoderivate des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 596).

2-Benzolazo-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel I. Wurde meist als Naphthochinon-(1.2)-phenylhydrazon-(2) (Formel II) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Tl. β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und 10—15 Tln. Eisessig mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaurem Phenylhydrazin, gelöst in der 15-fachen Menge kalten Wassers (ZINCKE, *B.* **16**, 1563; Z., BINDEWALD, *B.* **17**, 3030). — Tiefrote goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 138°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol oder heißer Essigsäure; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe; wenig löslich in verd. Säuren (Z.); unlöslich in konz. Alkalien (MC PHERSON, *B.* **28**, 2418). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 364. Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1812. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2483; vgl. Z., BI.) oder mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 2496) 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665). Gibt mit Brom in essigsaurer Lösung eine Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$ (rote Nadeln; F: 215—219°; schwer löslich in Alkohol und Eisessig) (Z., BI.). Bromierung des Acetylderivates s. bei diesem (S. 152). 2-Benzolazo-naphthol-(1) liefert in heißer essigsaurer Lösung bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (Z., RA.). Einw. von Salpetersäure auf das Acetylderivat s. bei diesem (S. 152). 2-Benzolazo-naphthol-(1) liefert in Alkohol mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung 2-Benzolazo-8-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Syst. No. 2356) (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1433). Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 190—210° entstehen das Naphthoxazolthion $C_{10}H_6 <^{O}_{NH}> CS$ (Syst. No. 4281) und das Naphthoxazolon-anil $C_{10}H_6 <^{O}_{NH}> C{:}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4281) (JACOBSON, SCHENKE, *B.* **22**, 3241). Liefert bei der Einw. von Benzol-diazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1594).

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) aus 2-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) (Syst. No. 2193) und α-Naphthol in wasserfreiem Benzol bei 0° (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1889). Aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) in kalter eisessigsaurer Lösung (B., *B.* **30**, 515). — Braunrote grasgrünschimmernde Nadeln (aus Isoamylalkohol). Schmilzt langsam erhitzt bei 216°, rasch erhitzt bei 218° (B.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, kaltem Isoamylalkohol und Benzol, leicht in heißem Xylol und Aceton; löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, rasch in Grünlich-braunrot übergehender Farbe (B., M.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) und o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) (B., M.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazo-methyläther-(1) (Syst. No 2193) und α-Naphthol in Benzol (BAMBERGER, *B.* **28**, 852). Neben wenig [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) bei 12-stdg. Stehen von 8 g 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) mit 7,2 g α-Naphthol, gelöst in 120 ccm Benzol (B., *B.* **28**, 850). Neben [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) aus 4'-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) oder dem entsprechenden 4'-Nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol und α-Naphthol in Eisessig (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1894; vgl. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45** [1912], 1143). Aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468) in kalter eisessigsaurer Lösung (B., *B.* **30**, 515). — Ziegelrote, grünlich schimmernde Nadeln. F: 234° bis 235°; zersetzt sich bei 255—260°; wenig löslich in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton, reichlicher in siedendem Isoamylalkohol und Xylol; konz. Schwefelsäure löst mit bordeauxroter Farbe (B., *B.* **28**, 849). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) (HANTZSCH, *B.* **28**, 1125).

2-Benzolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) (s. o.) mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung bei mehrstündigem Kochen (MC PHERSON, *Am.* **22**, 382) oder bei mehr-

wöchigem Stehen (NOELTING, GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **42**, 1383). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 102—103° (N., G., F.), 95° (Mc PH.); leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol (Mc PH.). — Gibt bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure N[1]-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) vom Schmelzpunkt 170° (Bd. XIII, S. 197), 2-Amino-naphthol-(1)-methyläther (Bd. XIII, S. 666) und Anilin (N., G., F.).

2-Benzolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (NOELTING, GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **42**, 1384; vgl. MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 841). — Rote Krystalle. F: 44° (N., G., F.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung N[1]-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) vom Schmelzpunkt 170° (Bd. XIII, S. 197), Anilin und 2-Amino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 666) (N., G., F.; vgl. N., G., *B.* **24**, 1593). Wird durch alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade unter Rückbildung von 2-Benzolazo-naphthol-(1) verseift (N., G., F.).

2-Benzolazo-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim 2-stdg. Kochen von 2-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 151) mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 839). Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) in Pyridin mit Acetylchlorid (AUWERS, *B.* **40**, 2157; AU., ECKARDT, *A.* **359**, 381). Aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und α-Acetyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 236) in Eisessig (AU.; AU., ECK.). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 120—121° (M., H.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1812. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure Acetanilid und Anilin (M., H.; AU., ECK.), bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung Anilin, 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665), N[1]-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) vom Schmelzpunkt 170° (Bd. XIII, S. 197) und geringe Mengen eines basischen Produktes vom Schmelzpunkt 124° bis 125° (NOELTING, GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **42**, 1380). Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig eine Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2Br_2$ (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 840), die mit der durch Bromierung von 2-Benzolazo-naphthol-(1) entstehenden identisch zu sein scheint (vgl. S. 151). Auch beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,42) erfolgt Entacetylierung, und es bildet sich eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_5N_4$, die aus Eisessig in hellroten Blättchen vom Schmelzpunkt 250—251° krystallisiert (ME., HA., *Soc.* **65**, 840).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) (S. 151) mit einem Gemisch gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Essigsäurechlorid (BAMBERGER, *B.* **28**, 851). — Ziegelrote Nädelchen (aus anhydridhaltigem Eisessig). F: 179,5°. — Wird durch Alkali schwerer verseift als [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat.

2-Benzolazo-naphthol-(1)-benzoat $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 2-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 151) mit Benzoesäureanhydrid auf 150° (Mc PHERSON, *Am.* **22**, 381). Beim Kochen von 2-Benzolazo-naphthol-(1) mit überschüssigem Benzoylchlorid (GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1112). Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) und Benzoylchlorid in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung in der Kälte (Mc PH., *Am.* **22**, 380). Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) und Benzoylchlorid bei mehrstündigem Stehen in Pyridinlösung (AUWERS, *B.* **40**, 2156; AU., ECKARDT, *A.* **359**, 376). Aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und α-Benzoyl-phenylhydrazin-sulfat (Bd. XV, S. 251) in wäßrig-alkoholischer Lösung (Mc PH., *Am.* **22**, 381). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin) (G., L.-B.), rubinrote Prismen (aus Pyridin) (AU., ECK.). Krystallographisches Verhalten: AUWERS, ECK., DEECKE, *A.* **359**, 377. Schmilzt beim langsamen Erhitzen bei 188—189°, beim schnellen Erhitzen gegen 191° (AU., ECK., *A.* **359**, 376); F: 191° (Mc PH.). Leicht löslich in Benzol (Mc PH.), unlöslich in kaltem Methylalkohol, Ligroin, sehr wenig löslich in Äther und Pyridin (AU., ECK., *A.* **359**, 377); 1 g löst sich bei längerem Kochen in ca. 250 ccm Alkohol (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *J. pr.* [2] **80**, 142). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in kaltem Alkohol (G., L.-B.) oder in Essigester (AU., ECK., *A.* **359**, 379) [2-Phenylhydrazino-naphthyl-(1)]-benzoat (Bd. XV, S. 612); beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol erhält man Benzanilid (Bd. XII, S. 262), 2-Benzamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 666), 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665), Anilin und Benzoesäure (G., ECK., *J. pr.* [2] **80**, 143; vgl. AU., EISENLOHR, *B.* **41**, 420; AU., ECK., *A.* **359**, 378). Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kali oder mit konz. Schwefelsäure 2-Benzolazo-naphthol-(1) (Mc PH.).

2-o-Toluolazo-naphthol-(1), Toluol-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Von ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2491 als Naphthochinon-(1.2)-o-tolylhydrazon-(2) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Man gießt eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem o-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 496) in ein Gemisch aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und Essigsäure (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2492). — Rote, goldglänzende Blättchen. F: 156°; leicht löslich in den

gewöhnlichen Lösungsmitteln (Z., R.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) (Z., R.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{12}ON_2Br_2$ vom Schmelzpunkt 254° (Z., R.). Salpetersäure (D: 1,4) erzeugt 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (Z., R.).

[5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 3,5 g 5-Nitro-1-methyl-benzol-isodiazohydroxyd-(2) mit 2,8 g α-Naphthol, gelöst in 40 ccm Benzol (BAMBERGER, *B.* **28**, 853). Aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und 5-Nitro-2-hydrazino-toluol (Bd. XV, S. 505) in eiskalter eisessigsaurer Lösung (B., *B.* **30**, 515). — Dunkelziegelrote Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Xylol). Schmilzt unzersetzt gegen 245°; sehr schwer löslich in den üblichen Solvenzien, ziemlich leicht löslich in heißem Isoamylalkohol, Xylol und Nitrobenzol (B., *B.* **28**, 854).

Acetat $C_{19}H_{15}O_4N_3 = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von [5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 2⟩-naphthol-(1) mit Essigsäureanhydrid und Essigsäurechlorid (BAMBERGER, *B.* **28**, 854). — Dunkelziegelrote Nadeln. F: 172—173°.

2-p-Toluolazo-naphthol-(1), Toluol-⟨4 azo 2⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Von ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2491 als Naphthochinon-(1.2)-p-tolylhydrazon-(2) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Man gießt eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem p-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 510) in ein Gemisch aus β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) und Essigsäure (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2491). — Hochrote Nadeln (aus Alkohol). F: 145°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin (Z., R.). — Die Reduktion mit Zinnchlorür liefert 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{12}ON_2Br_2$ (rote Nadeln vom Schmelzpunkt 236°) (Z., R.). Salpetersäure (D: 1,4) erzeugt 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (Z., R.). Gibt ein Acetylderivat (rötliche Nadeln. F: 102°), das bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure eine Base vom Schmelzpunkt 118° liefert (NOELTING, GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **42**, 1385).

Formyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-diimid, [1-Oxy-naphthalin-2-azo]-formaldehyd, 2-Formylazo-naphthol-(1) $C_{11}H_8O_2N_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CHO$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-formylhydrazon-(2) $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CHO$, Bd. VII, S. 720.

Benzoyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-diimid, 2-Benzoylazo-naphthol-(1) $C_{17}H_{12}O_2N_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-benzoylhydrazon-(2) $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. IX, S. 323.

[1-Oxy-naphthalin-2-azo]-ameisensäure-amid $C_{11}H_9O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-semicarbazon-(2) $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Bd. VII, S. 720.

[1-Oxy-naphthalin-2-azo]-ameisensäure-anilid $C_{17}H_{13}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-phenylsemicarbazon-(2) $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 382.

[1-Oxy-naphthalin-2-azo]-ameisensäure-amidin $C_{11}H_{10}ON_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-guanylhydrazon-(2) $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$, Bd. VII, S. 720.

Hippuryl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-diimid, 2-Hippurylazo-naphthol-(1) $C_{19}H_{15}O_3N_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.2)-hippurylhydrazon-(2) $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. IX, S. 247.

2-Benzolazo-4-nitro-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 4-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615), gelöst in verd. Kalilauge (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1434). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 180°. Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich in Eisessig, leicht in heißem Benzol. Färbt alkoh. Kalilauge blutrot, konz. Schwefelsäure blaurot. — Liefert in Alkohol mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung 2-Benzolazo-4-nitro-8-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Syst. No. 2356).

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-nitro-naphthol-(1)] $C_{16}H_8O_3N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin mit 4-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615), gelöst in verd. Kalilauge (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1436). — Orangerote Nadeln (aus Amylalkohol). F: 213—214°. Sehr wenig

löslich in Alkohol, Benzol, leicht in heißem Amylalkohol, Nitrobenzol, Benzoesäureester; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot. — Gibt eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 186°.

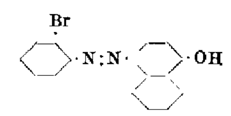
2-Benzolazo-4-nitro-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1)-äthyläther (S. 152) in Eisessiglösung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 841). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152°.

2-Benzolazo-4-nitro-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 2-Benzolazo-4-nitro-naphthol-(1) mit Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1435). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 208°.

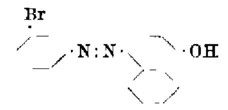
[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[5-nitro-naphthol-(1)] $C_{16}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit 5-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 616), gelöst in Natronlauge, neben anderen Produkten (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3272). — Krystalle (aus Benzol). F: 210°; zersetzt sich bei 235°. Löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, leicht löslich in Toluol und Anisol, sehr leicht in Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Natriumsalz. Löslich in Wasser, unlöslich in konz. Alkali.

4-Benzolazo-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Diazobenzol mit α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) in alkal. Lösung (TYPKE, *B.* **10**, 1580; vgl. DENARO, *G.* **15**, 408; LIEBERMANN, *B.* **16**, 2858; ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3029), neben 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) (KROHN, *B.* **21**, 3240; NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1603; BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1895). Man löst 0,5 g Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und 0,7 g α-Naphthol in 30—35 g Alkohol, kühlt auf +3° ab und vermischt mit einer gekühlten Lösung von Hydroxylamin, die aus 0,4 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in 10 g Wasser, und 0,25 g trocknem Natriumcarbonat, ebenfalls gelöst in 10 g Wasser, hergestellt worden ist (BAMBERGER, *B.* **28**, 1219). Beim Versetzen einer eisessigsauren Suspension von α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) (Z., BI., *B.* **17**, 3026). Bei der Verseifung von Naphthochinon-(1.4)-mono-benzoylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 253) mit alkoh. Kali (MC PHERSON, *Am.* **22**, 376). — *Darst.* Man versetzt die Lösung von 93 g Anilin in 250 ccm Wasser und 200 ccm rauchender Salzsäure bei 0° mit einer gesättigten Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und gießt das eiskalte Gemisch in die kalte Lösung von 155 g α-Naphthol in 2 l Alkohol; man filtriert nach 24 Stunden das gebildete Hydrochlorid ab und übergießt es mit konz. Kalilauge; das abfiltrierte Kaliumsalz zerlegt man durch Essigsäure (WITT, DEDICHEN, *B.* **30**, 2657). — Dunkelviolettbraune cantharidenglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 206° (Z., BI.), 205—206° (BAM.). Leicht löslich in heißem Eisessig, weniger leicht in heißem Alkohol oder Benzol (Z., BI.). Leicht löslich in kalter verdünnter Alkalilauge (L.); sehr leicht löslich in kohlensauren Alkalien, in Ammoniak und Barytwasser; wird aus der Lösung in Barytwasser durch Kohlendioxyd gefällt (Z., BI.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe; äußerst wenig löslich in konz. Salzsäure (L.). Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* **22**, 2069; KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 285; FOX, HEWITT, *Soc.* **93**, 339; TUCK, *Soc.* **95**, 1810. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1969 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 298). — Beim Erwärmen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) mit Ferrichlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder beim Übergießen des Hydrochlorids mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 4.4'-Bis-benzolazo-1.1'-dioxy-dinaphthyl-(2.2') (S. 204) (W., DED.). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1432). Beim Kochen mit Eisessig entstehen 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 162) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **25**, 2732) und 4.4'-Bis-benzolazo-1.1'-dioxy-dinaphthyl-(2.2') (W., DED.; vgl. O. FI., H.). Bei Einw. von Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bildet sich 4-Benzolazo-x-brom-naphthol-(1) (S. 160) (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 174). Durch Erhitzen mit Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) in Eisessig auf dem Wasserbade entsteht 4-[Benzolazo]-3-benzhydryl-naphthol-(1) (S. 176); mit MICHLERschem Hydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol entsteht analog 4-Benzolazo-3-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthol-(1) (Syst. No. 2185) (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2862, 2868; vgl. AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 415). Beim Behandeln mit 4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und Natronlauge entstehen 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) und das (nicht isolierte) 2.4-Bis-[4-sulfo-

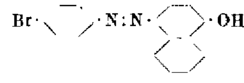
benzolazo]-naphthol-(1) $HO\cdot C_{10}H_5(N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)_2$ (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1604). — $KC_{16}H_{11}ON_2$. Braunrote Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in verd. Kalilauge (W., DED.). — Hydrochlorid. Bläuliche metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure (Z., BI.).



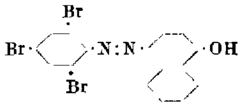
[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2-Brom-anilin und Einw. des Diazoniumsalzes auf α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) in methylalkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 175). — Krystalle (aus Eisessig). F: 183° (korr.).



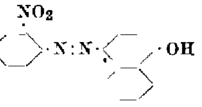
[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 3-Brom-anilin und Einw. des Diazoniumsalzes auf α-Naphthol in methylalkolisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (H., A., *Soc.* **81**, 176). — Krystalle (aus Benzol). F: 211°.



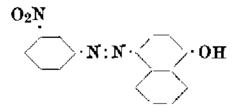
[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.4-Bis-[4-brom-benzolazo]-naphthol-(1) (S. 161) durch Diazotierung von 4-Brom-anilin und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in alkal. Lösung (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1896). — Dunkelbraune, intensiv grünglänzende Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 237—238° (B., M.), 226° (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 176). Schwer löslich in Äther, Aceton, Eisessig, Alkohol und Benzol (B., M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; löslich in kalter verdünnter Natronlauge (B., M.).



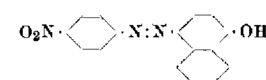
[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_9ON_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumsulfat-(1) und α-Naphthol in alkoh. Lösung (ORTON, EVERATT, *Soc.* **83**, 1020). — Rote Nadeln (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 202°.



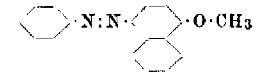
[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2-Nitro-anilin und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1888). — Dunkelrote bronzeglänzende Nadeln (aus kochendem Xylol). F: 244—245° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in kochendem Xylol und Amylalkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen 4-Amino-naphthol-(1) [nachgewiesen als α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) durch Oxydation mit Eisenchlorid] und o-Phenylendiamin.



[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 3-Nitro-anilin und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in natronalkalischer Lösung (STEBBINS, *Chem. N.* **43**, 58). — Natriumsalz. Rotbraun. Löslich in Wasser.



[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben sehr wenig [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) (S. 151) beim Eintragen der wäßr. Lösung von 0,75 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) in die alkoh. Lösung von 0,5 g α-Naphthol (BAMBERGER, *B.* **28**, 848; HANTZSCH, *B.* **28**, 1125). Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und α-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 661). Entsteht neben wenig [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) bei 36-stündigem Stehen von 3 g 4'-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (oder 4'-Nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol), gelöst in 60 ccm Eisessig, mit 2,5 g α-Naphthol (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1894; vgl. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45** [1912], 1143). — Dunkelbraunrote, stahlblau schimmernde Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 277—279° unter Schwärzung (B.). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln selbst beim Kochen, leichter in siedendem Nitrobenzol (B.). Absorptionsspektrum: FOX, HEWITT, *Soc.* **93**, 339. — Gibt bei Behandlung mit Schwefelammonium in heißer verdünnter Natronlauge Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (Syst. No. 2172) (MEL.). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 4-Amino-naphthol-(1) [nachgewiesen als α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) durch Oxydation mit Eisenchlorid] (HA.).



4-Benzolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz des 4-Benzolazo-naphthols-(1) (S. 154) beim Kochen mit Methyljodid und Alkohol (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3027, 3029). Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) mit

Diazomethan in Äther (SMITH, *Soc.* **93**, 845). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 82° (S.), 83° (Z., B.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (Z., B.).

4-Benzolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{16}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) mit Äthylbromid in alkoh. Lösung (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3027, 3029). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 99—100° (Z., B.). Absorptionsspektrum: FOX, HEWITT, *Soc.* **93**, 339; TUCK, *Soc.* **95**, 1810. — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,42) 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. VI, S. 619) (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 609). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung entstehen 4-Amino-3-anilino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 675) und 4-Amino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 667) (WITT, SCHMIDT, *B.* **25**, 1013; WITT, v. HELMOLT, *B.* **27**, 2351; vgl. JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 893, 895).

4-Benzolazo-naphthol-(1)-benzyläther $C_{23}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 5 g 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) mit 1,6 g Ätznatron und 5 g Benzylchlorid (MCPHERSON, *Am.* **22**, 380). — Rubinrote Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 102°. Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Wird beim Pulvern gelb.

4-Benzolazo-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) durch Erhitzen mit Essigsäure und Acetylchlorid auf 120° (ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3030) oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 172). — Braunrote Nadeln. F: 128° (Z., BI.). Leicht löslich in heißem Alkohol und heißer Essigsäure (Z., BI.). — Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1811. — Liefert bei vollständiger Reduktion mit Zinkstaub und konz. Schwefelsäure in alkoh. Lösung Anilin (H., A.). Bei partieller Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung entsteht [4-Phenylhydrazino-naphthyl-(1)]-acetat (Bd. XV, S. 613) (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2313; H., A.). Gibt bei 1-tägigem Stehen mit Salpetersäure (D: 1,42) das bei 163—165° schmelzende Acetat des 2.4.5.7-Tetranitro-naphthols-(1) (Bd. VI, S. 620) (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 609).

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von [2-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 176). — Krystalle (aus Eisessig). F: 123°.

Br; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von [3-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) (H., A., *Soc.* **81**, 176). — F: 112°.

Br; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot O\cdot CO\ CH_3$

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) (H., A., *Soc.* **81**, 176). — Krystalle (aus Eisessig). F: 141° (korr.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich in Aceton, schwer in Alkohol.

$Br\cdot$; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot O\cdot CO\ CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) mit einem Gemisch gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid am Rückflußkühler (BAMBERGER, *B.* **28**, 851). — Rubinrote Nadeln (aus acetanhydridhaltigem Eisessig). F: 165—166°.

$O_2N\cdot$; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

4-Benzolazo-naphthol-(1)-benzoat $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) mit Benzoylchlorid und trocknem Natriumbenzoat (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 606). Beim Kochen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in benzolischer Lösung (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2314). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 118° (G., B.). Scheidet sich aus der Lösung in Eisessig bei langsamem Abkühlen in braunroten Prismen ab, die bei 118—119° schmelzen und sich in kochendem Alkohol lösen, bei raschem Abkühlen in orangefarbenen Nadeln, die bei 121—121,5° schmelzen und in Alkohol fast unlöslich sind (ME., Mo.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol [4-Phenylhydrazino-naphthyl-(1)]-benzoat (Bd. XV, S. 613) (G., B.).

4-o-Toluolazo-naphthol-(1), Toluol-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von 21 g o-Toluoldiazoniumsulfat in 30 g Wasser mit einer Lösung von 14 g α-Naphthol in 50 g Alkohol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2488). Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) in viel Eisessig mit etwas mehr als 1 Mol-Gew. salzsaurem o-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 496), gelöst in Wasser, und hierauf mit viel konz. Salzsäure (Z., R.). —

CH_3; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot OH$

Rote Nadeln (aus 66%igem Alkohol). F: 144—146° (Z., R.). Leicht löslich mit dunkelroter Farbe in Alkohol, Eisessig und Benzol, weniger in Benzin; die Lösungen werden auf Zusatz starker Säuren blau (Z., R.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 287. — Die Einw. von Salpetersäure liefert 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) Z., R.).

[5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAMBERGER, *B.* **28**, 853). — Violettbraune, stahlblau schimmernde Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 247°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

4-o-Toluolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Methylierung von 4-o-Toluolazo-naphthol-(1) (S. 156) (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2489). — Rotbraune goldglänzende Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

4-o-Toluolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Äthylierung von 4-o-Toluolazo-naphthol-(1) (S. 156) (Z., R., *B.* **19**, 2488). — Rote Blätter (aus Alkohol). F: 94°.

[5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid am Rückflußkühler (BAMBERGER, *B.* **28**, 854). — Braune Nadeln (aus acetanhydridhaltigem Eisessig). F: 163°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol und Äther.

4-p-Toluolazo-naphthol-(1), Toluol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von p-Toluidin und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in alkal. Lösung (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2486), neben 2.4-Bis-p-toluolazo-naphthol-(1) (S. 162) (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1895). Entsteht auch beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) in viel Eisessig mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. salzsaurem p-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 510), gelöst in Wasser (Z., R.). — Dunkelrote metallglänzende Flitter (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 208° unter starkem Aufschäumen (Z., R.). F: 209—210° (B., M.). Leicht löslich in Aceton, heißem Nitrobenzol und Anilin, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig (Z., R.). Löslich in kalter verdünnter Natronlauge (Z., R.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 288. — Salpetersäure erzeugt 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (Z., R.). — $C_{17}H_{14}ON_2 + HCl$. Bläulichgrüne Blättchen. Wird durch Wasser langsam zersetzt, rasch durch Alkohol oder Essigsäure (Z., R.). — $C_{17}H_{14}ON_2 + HBr$. Ähnelt dem Hydrochlorid (Z., R.).

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 3-Brom-4-amino-toluol und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in alkal. Lösung, neben viel (nicht näher untersuchter) Disazoverbindung (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1784). — Dunkelrote Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 160°. Kaum löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Anilin und Eisessig, sehr leicht in Äther, Aceton und Benzol.

4-p-Toluolazo-naphthol-(1)-methyläther $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-p-Toluolazo-naphthol-(1) (s. o.) durch Behandlung des Natriumsalzes mit Methyljodid (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2488) oder durch Kochen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (WITT, SCHMIDT, *B.* **25**, 1019). — F: 103—104° (Z., R.), 100—101° (W., SCH.). — Liefert in alkoh. Lösung mit Salzsäure ein in cantharidengrünen Nadeln krystallisierendes Salz, das nach dem Abfiltrieren rasch rot wird (Z., R.).

4-p-Toluolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$—$^3/_4$-stdg. Erwärmen von 1 Tl. 4-p-Toluolazo-naphthol-(1) (s. o.) mit 1 Tl. Zinkchlorid und 5 Tln. absol. Alkohol, in den vorher 1 Tl. Chlorwasserstoff eingeleitet worden ist (WITT, v. HELMOLT, *B.* **27**, 2353). Aus dem Natriumsalz des 4-p-Toluolazo-naphthols-(1) mit Äthylbromid (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2487) oder durch Kochen von 4-p-Toluolazo-naphthol-(1) mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge (W., SCHMIDT, *B.* **25**, 1019). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (Z., R.), 125° (W., SCH.). — Durch

Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung und Stehenlassen der Lösung mit verd. Salzsäure wird 4-Amino-3-p-toluidino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 675) gebildet (W., v. H.). Liefert in alkoh. Lösung mit Salzsäure ein in cantharidengrünen Nadeln krystallisierendes Salz, das nach dem Abfiltrieren rasch rot wird (Z., R.).

4-p-Toluolazo-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 101—102° (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2488).

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von [3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 157) mit Essigsäureanhydrid (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1784). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-benzoat $C_{24}H_{17}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Benzoylierung von [3-Brom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 157) nach SCHOTTEN-BAUMANN (H., ST., *B.* **31**, 1784). — Dunkle Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

[1-n-Octyl-benzol]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{24}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 2-Nitro-1-n-octyl-benzol (Bd. V, S. 454) mit Zinn und Salzsäure, diazotiert das hierbei entstehende (nicht näher untersuchte) Reduktionsprodukt und kuppelt mit α-Naphthol in alkal. Lösung (LIPINSKI, *B.* **31**, 939). — Blättchen (aus Alkohol).

4-α-Naphthalinazo-naphthol-(1), Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1), 4-Oxy-[1.1'-azonaphthalin] $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von α-Naphthalindiazoniumchlorid in eine natronalkalische α-Naphthollösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 5411; *Frdl.* **1**, 359; FRANKLAND, *Soc.* **37**, 752). — Dunkelcarminrotes Pulver (F.).

Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 6,9 g Natriumnitrit, gelöst in 35 ccm Wasser, in eine Lösung von 14,5 g salzsaurem 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in 100 g Wasser und der berechneten Menge Salzsäure ein, läßt kurze Zeit stehen und gießt das Gemisch in eine Lösung von 14,5 g α-Naphthol in 100 ccm Alkohol (WITT, BUNTROCK, *B.* **27**, 2358). — Blättchen. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 8,6 g salzsaurem p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) und Eintragen der Diazoniumsalzlösung in eine alkoh. Lösung von 7,2 g α-Naphthol (W., B., *B.* **27**, 2360). — Bronzeglänzende Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Äther und Benzol. Löslich in verd. Kalilauge mit orangeroter Farbe. Färbt konz. Schwefelsäure blauviolett.

Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther, [Naphthol-(1)-äthyläther]-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 667) und Phenol in Gegenwart von Natriumacetat (W., B., *B.* **27**, 2359). Beim Erwärmen von Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) mit alkoh. Salzsäure und Zinkchlorid (W., B.). — Gelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 171°. Löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe, schwer löslich in kaltem verdünntem Ammoniak.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{20}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (s. o.) oder von Phenetol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (s. o.) oder von Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther (s. o.) mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge (W., B., *B.* **27**, 2358). — Gelbrote Nadeln und Prismen mit blauem Schimmer (aus Alkohol). F: 122—123°. Löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Ligroin; unlöslich in Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. — Zerfällt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade in 4-Amino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 667) und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436). Mit Zinnchlorür und Alkohol entsteht eine Hydrazoverbindung, die durch Einw. von Salzsäure 4-Amino-3-[4-äthoxy-anilino]-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 675) liefert.

Benzylalkohol - ⟨2 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in alkal. Lösung (PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1086). — Bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 182°.

Dibenzylsulfid - 4.4′- bis - [⟨azo 4⟩ - naphthol - (1)] $C_{34}H_{26}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4.4′-Diamino-dibenzylsulfid (Bd. XIII, S. 623) und Kupplung der Diazoverbindung mit α-Naphthol (O. FISCHER, *B.* **28**, 1340). — Dunkelrote, grünlich reflektierende Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 198° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Eisessig. In konz. Schwefelsäure violett löslich.

Formyl - [4 - oxy - naphthyl - (1)] - diimid, [4-Oxy-naphthalin-1-azo]-formaldehyd, 4-Formylazo-naphthol-(1) $C_{11}H_8O_2N_2$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CHO$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-mono-formylhydrazon $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CHO$, Bd. VII, S. 728.

Benzoyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-diimid, 4-Benzoylazo-naphthol-(1) $C_{17}H_{12}O_2N_2$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-mono-benzoylhydrazon $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. IX, S. 323.

[4-Oxy-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-amid $C_{11}H_9O_2N_3$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-monosemicarbazon $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Bd. VII, S. 728.

[4-Oxy-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-anilid $C_{17}H_{13}O_2N_3$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-mono-phenylsemicarbazon $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 382.

[4 - Oxy - naphthalin - 1 - azo] - ameisensäure - amidin $C_{11}H_{10}ON_4$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-mono-guanylhydrazon $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$, Bd. VII, S. 728.

[4 - Äthoxy - naphthalin - 1 - azo] - ameisensäure - anilid $C_{19}H_{17}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Naphthochinon-(1.4)-mono-phenylsemicarbazon (Bd. XII, S. 382) und Äthyljodid in absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung (BORSCHE, *A.* **334**, 198). — Gelblichweiße Nadeln (aus Chloroform). F: 238°.

[4-Benzoyloxy-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-anilid $C_{24}H_{17}O_3N_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Naphthochinon-(1.4)-mono-phenylsemicarbazons (Bd. XII, S. 382) und Benzoylchlorid (B., *A.* **334**, 198). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 230° (unter Zersetzung). Fast unlöslich in Alkohol.

Hippuryl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-diimid, 4-Hippurylazo-naphthol-(1) $C_{19}H_{15}O_3N_3$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Naphthochinon-(1.4)-mono-hippurylhydrazon $O:C_{10}H_6:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. IX, S. 247.

Phenol-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1), [Naphthol - (1)] - ⟨4 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 4⟩ - phenol $C_{22}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (Syst. No. 2172) und Phenol in alkal. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 665). — Dunkles unkrystallisierbares Pulver. Schwer löslich in siedendem Toluol, Alkohol und Eisessig, löslich in verd. Alkalilauge mit dunkelroter Farbe. Färbt konz. Schwefelsäure indigoblau.

[Naphthol - (1)] - ⟨4 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 4⟩ - [naphthol-(1)], Benzol-1.4-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] $C_{26}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (Syst. No. 2172) in alkoh. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure und Eintragen der Diazoniumlösung in alkal. α-Naphthollösung (M., *Soc.* **47**, 663). — Grünes Pulver. Schwer löslich in Essigsäure, Alkohol und Toluol, leichter in siedendem Anilin. Löslich in verd. Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

[Naphthol - (1) - acetat] - ⟨4 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 4⟩ - [naphthol - (1) - acetat], Benzol - 1.4 - bis - [⟨azo 4⟩ - naphthol - (1) - acetat] $C_{30}H_{22}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzol-1.4-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat (M., *Soc.* **47**, 664). — Orangegelb. F: ca. 223°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Toluol - ⟨4 azo 3⟩ - toluol - ⟨4 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine erkaltete Lösung von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol (Syst. No. 2173) in 50 g Alkohol und 5 g konz. Salzsäure allmählich mit der Lösung von 1,6 g Natriumnitrit in 8 g Wasser, mischt mit einer alkoh. Lösung von 3 g α-Naphthol und fällt mit konz. Natronlauge; der Niederschlag wird durch Essigsäure zerlegt (Zincke, Lawson, *B.* **20**, 1178). — Braunrote Nädelchen (aus Anilin). F: 210°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich leicht in verdünnter alkoholischer Natronlauge mit violettroter Farbe; unlöslich in wäßr. Natronlauge. — Wird durch alkoholische oder essigsaure Zinnchlorürlösung in 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667) und das 5-Methyl-2-p-tolyl-benztriazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3804) zerlegt.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-m-xylol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (?) $C_{24}H_{19}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. Noelting, Forel, *B.* **18**, 2677, 2681. — *B.* Man diazotiert 4′-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzol (?) (Syst. No. 2174) und kuppelt die Diazoverbindung mit α-Naphthol in alkal. Lösung (Meldola, *Soc.* **43**, 435). — Nicht krystallisierbar.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{26}H_{17}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem [3-Nitro-benzolazo]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) und α-Naphthol in alkal. Lösung (M., *Soc.* **45**, 116). — Dunkles amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, löslich in Chloroform, Eisessig und Toluol mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

[Naphthol - (1)] - ⟨4 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 1⟩ - naphthalin - ⟨4 azo 4⟩ - naphthol-(1) $C_{36}H_{24}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) und α-Naphthol in alkal. Lösung (Meldola, *Soc.* **43**, 438). — Bronzefarbenes Pulver. Löslich in Anilin mit roter Farbe; in konz. Schwefelsäure und alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe löslich.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] $C_{32}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppelung von diazotiertem Benzidin mit 2 Mol. α-Naphthol (Möhlau, Kegel, *B.* **33**, 2869). — Grünglänzende Krystalle (aus Pyridin). Erweicht gegen 200°, schmilzt bei 209—210°. Schwer löslich in Äther und Benzol, etwas leichter in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton und Pyridin mit gelblichroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, die in verd. Alkalien bordeauxrot.

[3-Brom-4-oxy-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-anilid $C_{17}H_{12}O_2N_3Br$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Brom-naphthochinon-(1.4)-phenylsemicarbazon-(4) $O:C_{10}H_5Br:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 382.

4-Benzolazo-8-brom-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.4-Bis-benzolazo-8-brom-naphthol-(1) (S. 162), durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 8-Brom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) in alkal. Lösung (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **63**, 1058). — Metallgrüne Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 197°. Löslich in kalter Natronlauge, löslich mit blauvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure.

4-Benzolazo-x-brom-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}ON_2Br = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5Br\cdot OH$. *B.* Man löst gleiche Mengen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) und geschmolzenem Natriumacetat in 10 Tln. Eisessig, fügt die berechnete Menge Brom, in Eisessig gelöst, hinzu und läßt unter öfterem Schütteln stehen, bis die Farbe des Broms verschwunden ist (Hewitt, Auld, *Soc.* **81**, 174). — Krystalle (aus Eisessig). F: 196°. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht Anilin.

Äthyläther $C_{18}H_{15}ON_2Br = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-x-brom-naphthol-(1) (s. o.) mit Äthylbromid und Natriumäthylat in alkoh.

Lösung auf 120—130° (H., A., *Soc.* **81**, 175). — Dunkelgefärbtes Pulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in Essigsäure, löslich in Chloroform, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln in der Kälte.

Acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 4-Benzolazo-x-brom-naphthol-(1) (S. 160) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., A., *Soc.* **81**, 175). — Krystalle (aus Eisessig). F: 146° (korr.).

4-Benzolazo-2-nitro-naphthol-(1) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615) in sehr verd. Kalilauge mit Benzoldiazoniumsalzlösung bei 3—4° (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1432). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 164°. Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig. Löslich in warmer verdünnter Kalilauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaurot. — Beim Kochen mit Mercuriacetat in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht 4-Benzolazo-2-nitro-8-acetoxymercuri-naphthol-(1) (Syst. No. 2356).

NO2
·N:N· ·OH

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-nitro-naphthol-(1)] $C_{16}H_8O_3N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin mit 2-Nitro-naphthol-(1), in verd. Kalilauge gelöst (M., S., *Soc.* **95**, 1436). — Orangegelbe Tafeln (aus Nitrobenzol). F: 216°. Sehr wenig löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

Br NO2
Br· ·N:N· ·OH
Br

4-Benzolazo-2-nitro-naphthol-(1)-acetat $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 4-Benzolazo-2-nitro-naphthol-(1) (s. o.) in Eisessig mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (M., S., *Soc.* **95**, 1433). — Rubinrote Prismen (aus Benzol). F: 173°.

NO2
·N:N· ·O·CO·CH3

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-nitro-naphthol-(1)] $C_{16}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und 5-Nitro-naphthol-(1) in Natronlauge, neben anderen Produkten (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3272). — Rote Krystalle (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 252—260°. Unlöslich in Äther und Petroläther, sehr wenig löslich in heißem Toluol und Xylol, ziemlich löslich in heißem Anisol, leicht in Nitrobenzol. Löslich in kaltem Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

O2N· ·N:N· ·OH
O2N·

2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) $C_{22}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) beim Eingießen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. α-Naphthol (KROHN, *B.* **21**, 3240; vgl. BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1895). Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 151), Natriumäthylat und Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1594). Entsteht neben (nicht isoliertem) 2.4-Bis-[4-sulfo-benzolazo]-naphthol-(1) beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-naphthol-(1) mit 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und 2 Mol.-Gew. Ätznatron in wäßr. Lösung (N., GR., *B.* **24**, 1604). Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) und m-Diazobenzoesäure (Syst. No. 2201), neben 2.4-Bis-[3-carboxy-benzolazo]-naphthol-(1) (S. 234) (N., GR., *B.* **24**, 1604). Neben geringen Mengen 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (S. 260) bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 331) (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3609). Aus 1 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (GR.). — Grünschwarze, intensiv bronzeglänzende Nadeln (aus Amylalkohol). F: 193° (N., GR., *B.* **24**, 1594), 190—191° (B., M.). Schwer löslich in Alkohol, Ligroin und Eisessig, leicht in Äther, Benzol und in siedendem Anilin, sehr leicht in Chloroform (K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (K.), die auf Zusatz von wenig Wasser in Blau umschlägt (N., GR., *B.* **24**, 1594). — Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und 2.4-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674) zerlegt (K.). Liefert mit Mercuriacetat in essigsaurer Lösung 2.4-Bis-benzolazo-8-[acetoxymercuri]-naphthol-(1) (Syst. No. 2356) (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1435). Überführung in Induline durch Schmelzen mit p-Phenylendiamin bei Gegenwart von Benzoesäure: HOFFMANN, D. R. P. 59139; *Frdl.* **3**, 350.

OH
$C_6H_5\cdot N:N\cdot$
$C_6H_5\cdot N:N$

2.4-Bis-[4-brom-benzolazo]-naphthol-(1) $C_{22}H_{14}ON_4Br_2 = (C_6H_4Br\cdot N:N)_2C_{10}H_5\cdot OH$. *B.* Entsteht neben [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) aus 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid-(1) und α-Naphthol, gelöst in Natronlauge (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1896). — Grünglänzende Nadeln (aus Benzol). F: 233—235°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Benzol. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2.4 - Bis - [2.4.6 - tribrom - benzolazo] - naphthol - (1) $C_{22}H_{10}ON_4Br_6 = (C_6H_2Br_3 \cdot N:N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin und 1 Mol.-Gew. α-Naphthol (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1437). — Dunkelrotbraunes Krystallpulver (aus Benzol). F: 249—253°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

2.4 - Bis - benzolazo - naphthol - (1) - methyläther $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-wöchigem Stehen von 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161), gelöst in methylalkoholischer Natriummethylatlösung, mit Methyljodid (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1596). — Blauschwarze metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 123°.

2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1)-äthyläther $C_{24}H_{20}ON_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei 3-wöchigem Stehen von 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161), gelöst in alkoh. Natriumäthylatlösung, mit Äthyljodid (N., G., *B.* **24**, 1595). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 121°.

2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1)-acetat $C_{24}H_{18}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{10}H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflußkühler (N., G., *B.* **24**, 1595). — Braune metallglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160° (N., G.). Leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol (G., *B.* **39**, 3610).

4-Benzolazo-2-p-toluolazo-naphthol-(1) $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154), gelöst in Natronlauge, und p-Toluoldiazoniumchlorid (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1339). — Rotbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 165° (G., P.).

Acetat $C_{25}H_{20}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)(C_6H_5 \cdot N:N)C_{10}H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzolazo-2-p-toluolazo-naphthol-(1) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1339). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure entsteht Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920).

2.4-Bis-p-toluolazo-naphthol-(1) $C_{24}H_{20}ON_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_{10}H_5 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben 4-p-Toluolazo-naphthol-(1) (S. 157) aus p-Toluoldiazoniumchlorid und α-Naphthol in verd. Natronlauge (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1895). — Violettschwarzbraune Nadeln (aus siedendem Xylol). F: 205—206°. Schwer löslich in Aceton, Äther und Alkohol, leicht in Chloroform, heißem Nitrobenzol und Toluol. Unlöslich in verd. Natronlauge.

2.4-Bis-benzolazo-8-brom-naphthol-(1) $C_{22}H_{15}ON_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Benzolazo-8-brom-naphthol-(1) (S. 160) aus 8-Brom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614), gelöst in Alkali, und Benzoldiazoniumchlorid (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **63**, 1058). — Kupferglänzende Nadeln (aus Benzol). F: 222° (Zers.). Unlöslich in kalter Natronlauge.

2.4 - Bis - [4 - nitro - benzolazo] - 5 - nitro - naphthol - (1) $C_{22}H_{13}O_7N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5-nitro-naphthol-(1)] (S. 161) in Alkohol mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3273). — Krystalle (aus Benzol oder aus Aceton + Wasser). F: 265°. Mäßig löslich in Benzol und Toluol, leichter in Anisol und Aceton, sehr wenig in Alkohol; unlöslich in Alkalien. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2. ***Azoderivate des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 627).

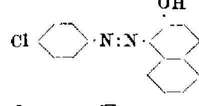
1 - Benzolazo - naphthol - (2) $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel I. Von ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3032 als Naphthochinon-(1.2)-phenylhydrazon-(1) (Formel II) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von β-Naphthol (Bd. VI, S. 627) mit Benzoldiazoniumchloridlösung (Syst. No. 2193) (MARGARY, *G.* **13**, 438; LIEBERMANN, *B.* **16**, 2860). Geschwindigkeit der Bildung aus Natriumbenzoldiazotat und β-Naphtholnatrium: GOLDSCHMIDT, KEPPELER, *B.* **33**, 894. Durch 12-stdg. Einw. einer gesättigten wäßrigen Lösung von 1,5 Tln. Kaliumnitrit auf eine Lösung von 1 Tl. Anilinnitrat und 1 Tl. β-Naphthol in 10 Tln. Alkohol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2485; vgl. DENARO, *G.* **15**, 406). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Methylen-di-β-naphthol (Bd. VI, S. 1053) in alkal. Lösung (MÖHLAU, STROHBACH, *B.* **33**, 805, 806; vgl. ABEL, *B.* **25**, 3481). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid

auf 2-Oxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 328) in alkal. Lösung (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275). Beim Eintragen von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) in geschmolzenes β-Naphthol (B. FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1579; vgl. B. FISCHER, MICHAELIS, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 548). Man diazotiert 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) in essigsaurer, mit etwas konz. Salzsäure versetzter Lösung durch Einleiten von salpetriger Säure und verdünnt die Diazoniumsalzlösung mit Eiswasser (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 2898). In geringer Menge beim Kochen von Phenylnitramin (Syst. No. 2219) oder Phenyl-aci-nitramin-methyläther (Syst. No. 2219) mit β-Naphthol in Benzollösung (BAMBERGER, *B.* **30**, 1249, 1250). — Rotgoldglänzende Blättchen oder dunkelcantharidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 128,5° bis 129,5° (Mö., St.), 133° (BETTI, LEONCINI, *G.* **30** II, 167), 134° (LIEB.). Kleine Mengen lassen sich unzersetzt sublimieren und destillieren (LIEB.). Löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (LIEB.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1812; KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 285. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1973,5 Cal., bei konstantem Volumen: 1972,75 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 299). Löst sich nicht in wäßr. Alkalien (LIEB.), auch nicht in konzentrierten (Mc PHERSON, *B.* **28**, 2418). — Gibt mit der berechneten Menge Natriumäthylat oder Kaliumäthylat feste Alkalisalze von grünem Oberflächenschimmer, die durch Wasser sofort zersetzt werden (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3100; vgl. LIEB.). Die verdünnte benzolische Lösung von 1-Benzolazo-naphthol-(2) nimmt auf Zusatz von absolut-ätherischer Ferrichloridlösung sogleich eine intensive Violettfärbung an (BE., LEO., *G.* **30** II, 167). Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe (LIEB.). Löslich in konz. Salzsäure unter Bildung eines sehr unbeständigen Salzes (LIEB.). — 1-Benzolazo-naphthol-(2) liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Wärme (LIEBERMANN, *B.* **16**, 2861) oder mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 120) 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676). 1-Benzolazo-naphthol-(2) wird in kochender alkoholischer Lösung durch hydroschwefligsaures Natrium $Na_2S_2O_4$, gelöst in Wasser, in Anilin und 1-Amino-naphthol-(2) gespalten (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 2495). Beim Hinzufügen von Salpetersäure (D: 1,4) zu einer heißen essigsauren Lösung von 1-Benzolazo-naphthol-(2) entsteht 1.6-Dinitro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 655) (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2484). Beim Erhitzen von 1-Benzol-azo-naphthol-(2) mit einem Überschuß von Salpetersäure (D: 1,15) entsteht vorwiegend 1.6-Dinitro-naphthol-(2), neben [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 1203). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht fast ausschließlich [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (HE., AU.). 1-Benzolazo-naphthol-(2) gibt in Eisessig mit 2 At.-Gew. Brom quantitativ [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 164) (HE., AU., *Soc.* **81**, 1204; vgl. MARGARY, *G.* **13**, 438; ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3032). Einw. von siedender 50%iger Kalilauge auf 1-Benzolazo-naphthol-(2): BETTI, LEONCINI, *G.* **30** II, 168. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 129495; *C.* **1902** I, 739. Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit Schwefelkohlenstoff auf 250° entsteht das Naphthoxazolon-anil $C_{10}H_6<\substack{NH\\O}>C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4281) neben Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) und Naphthoxazolthion $C_{10}H_6<\substack{NH\\O}>CS$ (Syst. No. 4281) (JACOBSON, *B.* **21**, 415).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Rote Säulen. F: 163°; löslich in organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Säuren (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Rote Blättchen. F: 158° (N., *C.* **1902** II, 938).

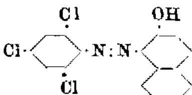
[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer kalten alkoholischen Lösung von 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) (S. 37) mit einer Lösung von β-Naphthol in Alkohol (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 675). Man diazotiert 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) in Alkohol mit Amylnitrit in Gegenwart von Schwefelsäure und fügt eine alkoh. Lösung von β-Naphthol hinzu (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1020). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 160° (O., E.; H., SCH.), 162,5° (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **53**, 676).



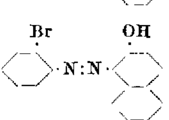
[2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppelung von diazotiertem 2.4-Dichlor-anilin mit β-Naphthol (ORTON, *Soc.* **83**, 812). — Scharlachrote Prismen (aus Essigsäure). F: 190°. Unlöslich in wäßr. Natronlauge, löslich in alkoh. Natronlauge.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[2.5 - Dichlor - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin und β-Naphthol (Bd. VI, S. 627) in alkal. Lösung (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3508). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 184°.



[2.4.6 - Trichlor - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_9ON_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4.6-Trichlor-anilin durch Kupplung mit β-Naphthol (ORTON, SMITH, *Soc.* **87**, 395). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig). F: 145—146°.



[2 - Brom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem 2-Brom-anilin mit β-Naphthol (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 1206). — Bräunliche Platten (aus Benzol). F: 165°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in Äther und Ligroin, schwer in Alkohol.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem 3-Brom-anilin mit β-Naphthol (H., A., *Soc.* **81**, 1206). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 172°.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (MARGARY, *G.* **13**, 439; ZINCKE, BINDEWALD, *B.* **17**, 3032; HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 1205). Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Brom-anilin mit β-Naphthol (M.; BAMBERGER, *B.* **28**, 1222; H., AU.). Durch Vermischen einer alkoh. Lösung von p-Brom-nitrosobenzol (Bd. V, S. 232) und β-Naphthol mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und langsames Eintropfenlassen einer wäßr. Natriumcarbonatlösung in dieses Gemisch unter Eiskühlung (BAMB.). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173° (BAMB.), 170° (unkorr.) (H., AU.). — Zerfällt beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure, in 4-Brom-anilin und 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) (M.; H., AU.).

[4.6 - Dichlor - 2 - brom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_9ON_2Cl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-brom-benzol-diazoniumsulfat-(1), erhalten aus 4.6-Dichlor-2-brom-anilin in Eisessig und konz. Schwefelsäure durch Amylnitrit, und β-Naphthol in methylalkoholischer Lösung (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1565). — Rote Nadeln (aus Eisessig + wenig Essigsäureanhydrid). F: 148—149°.

[2.6 - Dichlor - 4 - brom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_9ON_2Cl_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-brom-benzol-diazoniumsulfat-(1), erhalten aus 2.6-Dichlor-4-brom-anilin in Eisessig und konz. Schwefelsäure durch Amylnitrit, und β-Naphthol in methylalkoholischer Lösung (O., R., *Soc.* **91**, 1569). — Rote Nadeln (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 170°.

[6 - Chlor - 2.4 - dibrom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_9ON_2ClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-benzol-diazoniumsulfat-(1), erhalten aus 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin in Eisessig und konz. Schwefelsäure durch Amylnitrit, und β-Naphthol in methylalkoholischer Lösung (O., R., *Soc.* **91**, 1567). — Rote Nadeln (aus Eisessig + wenig Essigsäureanhydrid). F: 160—161°.

[4 - Chlor - 2.6 - dibrom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_9ON_2ClBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-benzol-diazoniumsulfat-(1), erhalten aus 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin in Eisessig und konz. Schwefelsäure durch Amylnitrit, und β-Naphthol in alkoh. Lösung (O., R., *Soc.* **91**, 1562). — Rote Nadeln (aus Eisessig + wenig Essigsäureanhydrid). F: 156—157°.

[2.4.6 - Tribrom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_9ON_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppelung von diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin mit β-Naphthol (ORTON, *Soc.* **83**, 808). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 173° bis 174°. Leicht löslich in alkoh. Alkali, unlöslich in 10%iger wäßr. Natronlauge.

[2.3.4.6 - Tetrabrom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{16}H_8ON_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. Rote Nadeln (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 205—207° (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1572).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von festem Natriumnitrit in eine auf 70° erwärmte Lösung von [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) in Eisessig (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **59**, 374). Aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und 1-Brom-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 650) in alkal. Lösung (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1170). — Hellorangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 209—210°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in wäßr. Natronlauge (ME., HU.).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 668). Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine kochendheiße Lösung von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) in Eisessig (MELDOLA, EAST, *Soc.* **53**, 463). Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und 1-Brom-naphthol-(2) in alkal. Lösung (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1170). — Orangefarbene Schuppen (aus Toluol). F: 193—194° (MELDOLA, *Soc.* **51**, 440 Anm.). Unlöslich in wäßr. Alkalilaugen, löslich in alkoh. Kalilauge mit orangeroter Farbe (ME., *Soc.* **47**, 668).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und β-Naphtholnatrium (MELDOLA, *Soc.* **47**, 662). Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) und β-Naphthol in Benzollösung (BAMBERGER, *B.* **28**, 853). Aus Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (Syst. No. 2193) durch eine alkal. β-Naphthollösung (SCHRAUBE, SCHMIDT, *B.* **27**, 517; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81791; *Frdl.* **4**, 669). Geschwindigkeit dieser Reaktion: GOLDSCHMIDT, KEPPELER, *B.* **33**, 902. Beim Versetzen einer kalten alkoholischen Lösung von 4-Nitro-benzol-syn-diazocyanid-(1) (S. 56) mit einer Lösung von β-Naphthol in Alkohol (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 675). Beim Stehen von 4′-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (oder dem entsprechenden 4′-Nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol), gelöst in Eisessig, mit β-Naphthol (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1894; vgl. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45** [1912], 1143). Durch Eintragen von Natriumnitrit in eine Lösung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) in Eisessig unterhalb 70° und kurzes Kochen des hierbei erhaltenen [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetats (S. 166) mit alkoh. Kali (MELDOLA, EAST, *Soc.* **53**, 466). Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 274) in alkal. Lösung (LWOFF, *B.* **41**, 1096). Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und 1-Brom-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 650) oder 1-Chlor-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 648) bezw. 1-Jod-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 653) in alkal. Lösung (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1169, 1171, 1172). Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) und Salpeterschwefelsäure (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 1204). — Orangebraune metallglänzende Tafeln (aus Toluol). F: 246° (HA., SCH.), 249° (MEL.), 251—252° (B., MEIM.). Unlöslich in Alkohol, mäßig löslich in heißem Eisessig; unlöslich in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoh. Kali (MEL.). — [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) findet als Farbstoff Verwendung unter dem Namen Paranitranilinrot (*Schultz, Tab.* No. 56). Zur Erzeugung des Farbstoffes auf dem Gewebe vgl. PRUD'HOMME, COLIN, *Bl.* [4] **5**, 779. Über den Blaustich des Paranitranilinrots vgl. SCHWALBE, HIEMENZ, *C.* **1906** I, 1469. — $Cu(C_{16}H_{10}O_3N_3)_2$ („p-Nitranilincatechu") (SCHAPOSCHNIKOW, ŚWIĘTOSŁAWSKI, *C.* **1905** I, 97).

[2-Chlor-4-nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 274) mit diazotiertem 2-Chlor-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 732) in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (LWOFF, *B.* **41**, 1097). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 279°.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-äthyläther $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 24-stdg. Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) mit alkoh. Kalilauge und Äthylbromid unter geringem Druck (WEINBERG, *B.* **20**, 3177). — Dunkelrotes Öl, das in der Kälte erstarrt. — Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) 1.6-Dinitro-naphthol-(2)-äthyläther (Bd. VI, S. 656) (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 608). — Wird in alkoh. Lösung durch Zinnchlorür und Salzsäure in 4-Amino-3-äthoxy-1-[4-amino-phenyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 726) umgewandelt (W.).

1-Benzolazo-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr auf 200° (DENARO, *G.* **15**, 407). Beim 24-stdg. Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, EAST, *Soc.* **53**, 466). — Orangefarbene Schuppen (aus Alkohol). F: 117° (M., E.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1812. — Zerfällt beim Kochen in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure in

Anilin, 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) und Essigsäure (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 117). Versetzt man die kalte alkoholische Lösung mit salzsaurem Zinnchlorür, so entsteht neben wenig Anilin und 1-Amino-naphthol-(2) ein Körper, welcher beim Erhitzen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4-Acetamino-3-acetoxy-1-[4-acetamino-phenyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 726) liefert (MEL., MOR., *Soc.* **55**, 122). Beim Behandeln der alkoh. Lösung von 1-Benzolazo-naphthol-(2)-acetat mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Acetanilid, 1-Amino-naphthol-(2) (GOLDSCHMIDT, BRUBACHER, *B.* **24**, 2306) und wenig 1-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 679) (MELDOLA, BURLS, *Soc.* **63**, 931).

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim 24-stdg. Kochen von [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 163) mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, BURLS, *Soc.* **63**, 933). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. — Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen 4-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 611), 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) und eine Spur 1-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 679).

[2-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von [2-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 164) (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 1206). — Braune Krystalle (aus Eisessig). F: 157°.

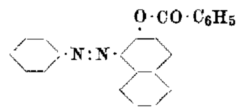
[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von [3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 164) (H., AU., *Soc.* **81**, 1206). — Krystalle (aus Eisessig). F: 88°.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 164) (H., AU., *Soc.* **81**, 1206). — Dunkelrote Nadeln. F: 136°.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen der berechneten Menge von festem Natriumnitrit in eine 60—70° warme Lösung von 1 Tl. [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) in 70 Tln. Eisessig (MELDOLA, EAST, *Soc.* **53**, 465). Bei 12-stdg. Kochen von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (M., E.). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen der berechneten Menge Natriumnitrit in die Lösung von 1 Tl. [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) in 140—150 Tln. Eisessig (MELDOLA, EAST, *Soc.* **53**, 466). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-benzoat $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) mit trocknem Natriumbenzoat und Benzoylchlorid auf 100° (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 115). Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2) und Benzoylchlorid beim Erhitzen auf 200° (H. GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *J. pr.* [2] **80**, 137), bei längerem Kochen der Benzollösung (H. G., BRUBACHER, *B.* **24**, 2307; H. G., LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098) oder besser bei gewöhnlicher Temperatur in Pyridinlösung (H. G., ECK., *J. pr.* [2] **80**, 137). — Krystallisiert aus heißem Alkohol in hellorangegelben labilen Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in rubinrote monoklinprismatische (V. M. GOLDSCHMIDT, *J. pr.* [2] **80**, 137) Krystalle übergehen. F: 125°; leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol (M., M.). — Liefert bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig hauptsächlich Benzanilid (Bd. XII, S. 262) und wenig 1-Benzamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 680) (H. G., ECK.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, Anilin, Benzanilid und 1-Benzamino-naphthol-(2) (AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 421). Versetzt man die kalte alkoholische Lösung von 1-Benzolazo-naphthol-(2)-benzoat mit salzsaurem Zinnchlorür, so entsteht neben 1-Amino-naphthol-(2) 4-Benzamino-3-oxy-1-[4-amino-phenyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 726) (M., M., *Soc.* **55**, 124).



[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-benzoat $C_{23}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Benzoylierung von [3-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 164) (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 1206). — Dunkelrote Prismen. F: 159°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4 - Brom - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) - benzoat $C_{23}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Benzoylierung von [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 164) (HEWITT, AULD, *Soc.* **81**, 1207). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 157°.

[3 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 1⟩ - naphthol - (2) - benzoat $C_{23}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt gepulvertes Natriumnitrit in ein geschmolzenes Gemisch aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Syst. No. 2181) und überschüssiger Benzoesäure ein (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55**, 116). Entsteht leichter durch Kochen von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) mit Natriumbenzoat und Benzoylchlorid (M., M.). — Dunkelorangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

1 - o - Toluolazo - naphthol - (2), Toluol - ⟨2 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Toluidin und β-Naphthol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2491). Aus o.o'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) und geschmolzenem β-Naphthol (B. FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1580; B. FI., MICHAELIS, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 548). — Rote goldglänzende Nadeln oder Blätter (aus Eisessig). F: 131° (Z., R.), 131—131,5° (B. FI., W.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 287. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (Z., R.). — Liefert mit Salpetersäure 1.6-Dinitro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 655) (Z., R.).

x-Brom-[1-o-toluolazo-naphthol-(2)] $C_{17}H_{13}ON_2Br$. *B.* Beim Bromieren von 1-o-Toluolazo-naphthol-(2) (s. o.) (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2491). — Rote Nadeln. F: 167°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

[x - Brom - toluol] - ⟨2 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{17}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf o-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2240) Brom in Chloroform einwirken, wobei ein x-Brom-o-toluoldiazoniumsalz entsteht; dieses kuppelt man mit β-Naphthol (GEBHARD, THOMPSON, *Soc.* **95**, 1120). — F: 171°.

1 - o - Toluolazo - naphthol - (2) - acetat $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-o-Toluolazo-naphthol-(2) (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MELDOLA, HAWKINS, *Soc.* **63**, 929). — Liefert beim Behandeln in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig unter Kühlung Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792) und 1-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 679).

1 - m - Toluolazo - naphthol - (2), Toluol - ⟨3 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem m-Toluidin mit β-Naphthol (HAAGER, DOHT, *M.* **27**, 273). — Hellrote Nadeln. F: 141°; löslich in organischen Solvenzien; löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, sehr wenig löslich in Alkalilaugen (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

[x - Brom - toluol] - ⟨3 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{17}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf m-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Syst. No. 2240) Brom in Chloroform einwirken, wobei ein x-Brom-m-toluoldiazoniumsalz entsteht; dieses kuppelt man mit β-Naphthol (GEBHARD, THOMPSON, *Soc.* **95**, 1120). — Scharlachrote Krystalle. F: 145°.

1 - p - Toluolazo - naphthol - (2), Toluol - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und β-Naphthol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2490). Aus p.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) und geschmolzenem β-Naphthol (B. FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1580; B. FISCHER, MICHAELIS, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 548). — Granatrote Nadeln oder Tafeln mit grünem Metallglanze (aus Eisessig). F: 134—135° (Z., R.; B. FI., W.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Aceton (Z., R.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 288. Unlöslich in verd. Natronlauge; gibt mit Säuren unbeständige Salze (Z., R.). — Bei der Einw. von Salpetersäure in essigsaurer Lösung entsteht 1.6-Dinitro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 655) (Z., R.).

x.x-Dibrom-[1-p-toluolazo-naphthol-(2)] $C_{17}H_{12}ON_2Br_2$. *B.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1-p-Toluolazo-naphthol-(2) (s. o.) mit Brom (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2490). — Rote Nadeln. F: 190°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[5-Chlor-3-brom-toluol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}ON_2ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von 5-Chlor-3-brom-toluol-diazoniumsulfat-(4), erhalten aus 5-Chlor-3-brom-4-amino-toluol in Eisessig und konz. Schwefelsäure durch Amylnitrit, mit β-Naphthol in Alkohol (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1571). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 129—130°.

[3.5-Dibrom-toluol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-toluol-diazonium-acetat-(4) und β-Naphthol (ORTON, *Soc.* **83**, 812). — Scharlachrote Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 141°.

1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-acetat $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1-p-Toluolazo-naphthol-(2) (S. 167) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (MELDOLA, HAWKINS, *Soc.* **63**, 925). — Tiefrote Prismen (aus Benzol). F: 99°. — Beim Behandeln in kalter alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht wesentlich Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920) neben wenig 1-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 679).

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem asymm. m-Xylidin und β-Naphthol (LEMOULT, *A. ch.* [8] **14**, 297). — Rote Nadeln. F: 166°; löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2288,9 Cal., bei konstantem Volumen: 2287,4 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 299). Unlöslich in Alkalilaugen und verd. Säuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelkirschroter Farbe (N.).

p-Xylol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Xylidin und β-Naphthol (BAMBERGER, DESTRAZ, *B.* **35**, 1880). — Grünschimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°.

[3.5-Dichlor-p-xylol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-p-xylol-diazoniumperchlorid-(2) und β-Naphthol in alkalischer oder alkoholischer Lösung (ZINCKE, ELLENBERGER, *A.* **339**, 214). — Rote Nadeln. F: 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol.

Pseudocumol-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem Pseudocumidin mit β-Naphthol (MELDOLA, BURLS, *Soc.* **63**, 934). — Scharlachrote Nadeln (aus Benzol). F: 163—164°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das (nicht in reinem Zustande isolierte) Acetat, das in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure unter Bildung von 1-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 679), Acetpseudocumidid (Bd. XII, S. 1153), Pseudocumidin (Bd. XII, S. 1150) und 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) zerfällt.

[1-n-Octyl-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 2-Nitro-1-n-octyl-benzol (Bd. V, S. 454) mit Zinn und Salzsäure und setzt zu dem stark mit Wasser verdünnten Reduktionsprodukt erst Natriumnitrit, dann alkal. β-Naphthollösung (LIPINSKI, *B.* **31**, 940). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in Alkohol mit karmoisinroter Farbe.

[8-Brom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2), [8-Brom-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{17}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) und β-Naphthol (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 749). — Rote Nadeln mit bronzenem Reflex. F: 215°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Pyridin.

[Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2), [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem ar. Tetrahydro-β-naphthylamin und β-Naphthol (SMITH, *Soc.* **81**, 903). — Zinnoberrote, grün schimmernde Krystalle. F: 153°. Unlöslich in Natronlauge, schwer löslich in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure karmoisinrote Färbung.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

1-α-Naphthalinazo-naphthol-(2), Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-[1.1'-azonaphthalin] $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthalin-diazoniumchlorid und β-Naphthol, gelöst in Alkali (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 837). — Granatrote Nadeln mit grünem Metallglanze. F: 229—230° (M., H.), 228—229° (KUNZ, *B.* **31**, 1531; NIEMENTOWSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1902**, 415). Sehr wenig löslich in Alkohol (M., H.; N.); unlöslich in Wasser, Alkalien und verd. Säuren (N.); löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (M., H.; N.). Über eine wasserlösliche Disulfitverbindung dieses Farbstoffs vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 29067; *Frdl.* **1**, 551.

OH ·N:N·

1-β-Naphthalinazo-naphthol-(2), Naphthalin-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-[1.2'-azonaphthalin] $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(2) (S. 374) und salpetriger Säure in verd. Schwefelsäure (NIETZKI, GOLL, *B.* **19**, 1282). Aus diazotiertem β-Naphthylamin und β-Naphthol in alkal. Lösung (N., G., *B.* **19**, 1282; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 5411; *Frdl.* **1**, 359). — Rotbraune Nadeln (aus Anilin + Alkohol). F: 176° (N., G.), 178—179° (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 836). Sublimiert in goldglänzenden Nädelchen (N., G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (N., G.).

OH ·N:N·

[1-Chlor-naphthalin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), 1'-Chlor-2-oxy-[1.2'-azonaphthalin] $C_{20}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 1-Chlor-naphthylamin-(2) und β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, *Soc.* **81**, 1381). — Dunkelrote Prismen mit bronzefarbigem Reflex (aus Essigester). F: 234°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure bläulich purpurrote Färbung.

Cl OH ·N:N·

1-β-Naphthalinazo-naphthol-(2)-acetat, 2-Acetoxy-[1.2'-azonaphthalin] $C_{22}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-β-Naphthalinazo-naphthol-(2) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, HANES, *Soc.* **65**, 836). — Hellrötlichbraune Täfelchen (aus Benzol). F: 117°. — Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen β-Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1284), Naphthylamin-(2) und 1-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 679).

$O·CO·CH_3$ ·N:N·

Diphenylmethan-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-diphenylmethan und β-Naphtbol (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2788). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 134°.

OH ·N:N· $·CH_2$

[2-Nitro-stilben]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-4-amino-stilben und β-Naphthol in alkal. Lösung (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 905). — Braunrotes Pulver (aus Eisessig). F: 220°.

O_2N OH ·CH:CH· ·N:N·

Phenanthren-⟨9 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 9-Amino-phenanthren und β-Naphthol in alkal. Lösung (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* **36**, 2518). — Dunkelrotbraune Kryställchen (aus Eisessig). Sintert von 200° ab, schmilzt bei ca. 240°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig; leicht löslich in Benzol und Chloroform; sehr wenig in verd. Alkalien.

OH N:N·

Triphenylmethan-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{29}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-triphenylmethan und β-Naphthol in alkoh. Lösung (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **26**, 3082). — Schillernde rote Nadeln (aus Äther). F: 150°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Äther.

OH $(C_6H_5)_2CH·$ ·N:N·

Phenol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Dunkelviolette Krystalle (aus Essigester). F: 193°; löslich in organischen Solvenzien, in verd. Alkalilauge mit weinroter und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902 II**, 938).

OH OH ·N:N·

[5-Chlor-phenol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wird in geringer Menge neben [2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 163) erhalten, wenn man eine wäßr. Lösung von 2.4-Dichlor-benzol-diazoniumsulfat-(1) mit einer wäßr. Lösung von Natriumdicarbonat versetzt, den entstandenen Niederschlag

OH OH Cl· ·N:N·

abfiltriert und zu dem Filtrat eine alkal. β-Naphthollösung fügt (ORTON, *Soc.* **83**, 813). — Dunkelrote Nadeln (aus Essigsäure). F: 265°. Löslich in wäßr. Alkalien.

[3.5-Dichlor-phenol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst saures 2.4.6-Trichlor-benzol-diazoniumsulfat-(1) in Wasser, das 3 Äquivalente Natriumacetat enthält, läßt eine Woche stehen, schüttelt dann das Ganze mit Chloroform aus, verdampft das Chloroform, löst das zurückbleibende 3.5-Dichlor-2-diazo-phenol (3.5-Dichlor-o-chinon-diazid-(2) $C_6H_2ON_2Cl_2$, Syst. No. 2199) in Alkohol, gibt eine alkoh. Lösung von β-Naphthol hinzu und macht mit wäßr. Natronlauge alkalisch (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1566). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 205°.

[3.5-Dibrom-phenol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen einer verdünnt-wäßrigen Lösung von 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol (3.5-Dibrom-o-chinon-diazid-(2), Syst. No. 2199) mit einer alkal. β-Naphthollösung (ORTON, *Soc.* **83**, 804). — Kupferfarbige Platten (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 214—215°.

[5-Nitro-anisol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-anisol und alkal. β-Naphthollösung (MELDOLA, EYRE, *Chem. N.* **83**, 286). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 269°. In alkoh. Natronlauge und in konz. Schwefelsäure violett löslich. — Läßt sich mittels Schwefelammoniums zu [3-Amino-anisol]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) (Syst. No. 2185) reduzieren.

[3.5-Dinitro-anisol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.5-Dinitro-2-amino-anisol und β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1478). — Dunkle Schuppen (aus Anilin oder Essigsäureanhydrid). F: 291° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die durch Wasser rot wird.

[4.6-Dinitro-anisol]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4.6-Dinitro-3-amino-anisol und β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* **89**, 928). — Ziegelrote Nadeln (aus Anilin). F: 257°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Rote Kryställchen. F: 194°; löslich in organischen Solvenzien, in verd. Alkalilauge mit weinroter und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

Anisol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von p-Anisoldiazoniumchlorid und β-Naphthol (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 249). Beim Erwärmen von [2-Oxy-benzyl]-[4-methoxy-phenyl]-nitrosamin (Bd. XIII, S. 584) mit verd. Natronlauge und β-Naphthol (H., W.). — F: 141°.

[1-p-Toluolsulfonyloxy-benzol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{18}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluolsulfonsäure-[4-amino-phenyl]-ester und alkal. β-Naphthollösung (BAMBERGER, RISING, *B.* **34**, 238). — Orangerote Nadeln. F: 157—157,5°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Benzol und Aceton.

[3-Chlor-2-nitro-anisol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2.3-Dinitro-4-amino-anisol (Bd. XIII, S. 525) in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure und Kuppelung des entstehenden Chlornitrodiazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 995). — Rote bis rötlichbraune Nadeln. F: 249—250°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Toluol mit roter Farbe, in alkoh. Kalilauge mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit rötlichvioletter, beim Verdünnen rot werdender Farbe. Besitzt keinen Phenolcharakter.

[2.3-Dinitro-anisol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2.3-Dinitro-4-amino-anisol (Bd. XIII, S. 525) in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure und Behandlung des entstehenden Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (M., E., *Soc.* **81**, 994). — Rötlichbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 277—278°. Rubinrot im durchfallenden Licht. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in alkoh. Kalilauge mit weinroter, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Besitzt keinen Phenolcharakter.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3.5-Dinitro-anisol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{12}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.5-Dinitro-4-amino-anisol mit β-Naphthol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1480). — Rote grünglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Löst sich in alkoh. Natronlauge; konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, die durch Wasser rot wird.

[2.6-Dinitro-phenol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-diazo-phenol (2.6-Dinitro-chinon-diazid-(4), Syst. No. 2199) und alkal. β-Naphthollösung (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* **87**, 1204). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 269—270°. Leicht löslich in Alkali, schwer in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig.

[2.6-Dinitro-phenol-acetat]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{12}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von [2.6-Dinitro-phenol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (M., ST., *Soc.* **87**, 1204). — Rote Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 259°.

[3-Methoxy-toluol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-3-methoxy-toluol und β-Naphthol in alkal. Lösung (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3103). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 173°.

Benzylalkohol-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) und kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lösung (PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1086). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

Benzylalkohol-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-benzylalkohol und alkal. β-Naphthollösung (LANGGUTH, *B.* **38**, 2063). — Purpurrote Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 127°.

Dibenzylsulfid-4.4′-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{34}H_{26}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4.4′-Diamino-dibenzylsulfid (Bd. XIII, S. 623) und Kuppelung der Diazoverbindung mit β-Naphthol (O. FISCHER, *B.* **28**, 1340). — Rote Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 237°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser und wäßr. Kalilauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

[4¹-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Carvolin und β-Naphthol (WALLACH, LAUTSCH, *A.* **346**, 280). — Tiefrot gefärbte Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Alkali.

[Naphthol-(1)-methyläther]-⟨8 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-8′-methoxy-[1.1′-azonaphthalin] $C_{21}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 8-Amino-naphthol-(1)-methyläther (Bd. XIII, S. 672) und Kuppelung der Diazoverbindung mit β-Naphthol in sodaalkalischer Lösung (FICHTER, GAGEUR, *B.* **39**, 3336). — Dunkelviolettrote, metallglänzende, sechseckige Täfelchen (aus Benzol). F: 177°.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨3 azo 1⟩-benzol-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{32}H_{22}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.3′-Diamino-azobenzol und β-Naphthol bei Gegenwart von Ammoniak (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 12). — Dunkelrote Nadeln (aus Anilin). F: 282°.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und alkal. β-Naphthollösung (NIETZKI, *B.* **13**, 1838; vgl. GRAESSLER, D. R. P. 16483; *Frdl.* **1**, 446). — Braune Blättchen mit grünem Metallschimmer (aus Eisessig). F: 195° (N.). Unlöslich in Alkalien, wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (N.). — Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676), Anilin und p-Phenylendiamin (N.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{15}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von diazotiertem 3′-Nitro-4-amino-azobenzol in eine alkal. Lösung von β-Naphthol (MELDOLA, *Soc.* **45**, 113). — Orangefarbene Krystalle mit grünlichem Metallglanz (aus Toluol). F: 217—218°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Toluol.

Phenol-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{22}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) und alkal. Phenollösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 666). — Bronzegrüne Warzen (aus Toluol). F: 225°. Löslich in Alkohol und Toluol mit roter Farbe. Löst sich in wäßr. Alkalien rotviolett, in konz. Schwefelsäure blaugrün.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), Benzol-1.4-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{26}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von Anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 323) mit Natriumnitrit und dann mit einer alkal. Lösung von β-Naphthol (MELDOLA, *Soc.* **47**, 664). — Metallgrünglänzende Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 275°. Unlöslich in Alkohol und in wäßr. Kalilauge, löslich in alkoh. Kalilauge. Schwer löslich in heißem Toluol, leichter in kochendem Anilin.

[Naphthol-(1)]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{26}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) und alkal. β-Naphthollösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 664). — Bronzegrünes Pulver. F: 235—236°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Toluol und Eisessig mit rotvioletter Farbe.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[2-chlor-benzol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{14}ON_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Scharlachrote Krystalle. F: 226°; sehr wenig löslich in organischen Solvenzien, nur in Eisessig und Toluol etwas leichter löslich; löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

Toluol-⟨2 azo 3⟩-toluol-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol mit β-Naphthol (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 1182). — Tiefrote Nadeln. F: 186°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676), o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) und 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144).

Toluol-⟨4 azo 3⟩-toluol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 6-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol mit alkoh. β-Naphthollösung und konz. Natronlauge (Z., L., *B.* **20**, 1179). — Tiefrote Prismen mit intensivem Metallglanz (aus Chloroform). F: 177°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzin und alkoh. Natronlauge, leicht in Chloroform und Benzol. — Wird von Zinnchlorür in das 5-Methyl-2-p-tolyl-benztriazol (Syst. No. 3804), 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676), p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und 3.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) zerlegt.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-m-xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (?) $C_{24}H_{19}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2677, 2681. — *B.* Durch Diazotieren von 4′-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzol (?) (Syst. No. 2174) und Kuppeln der erhaltenen Diazoverbindung mit alkal. β-Naphthollösung (MELDOLA, *Soc.* **43**, 434). — Metallischgrüne Nadeln (aus kochendem Anilin). F: 278°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Löslich in kochendem Toluol und Nitrobenzol mit roter Farbe.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 5⟩-m-xylol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (?) $C_{34}H_{26}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2677, 2681. — *B.* Durch Diazotierung von 2.4′-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol(?) (Syst. No. 2174) und Kuppeln der erhaltenen

Tetrazoverbindung mit alkal. β-Naphthollösung (MELDOLA, *Soc.* **43**, 439). — Grüne Nadeln (aus kochendem Xylol). Unlöslich in Alkohol und Eisessig; löslich in heißem alkoholischem Kali mit violettblauer Farbe. Löst sich in Xylol mit violetter Farbe.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{26}H_{17}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) und alkal. β-Naphthollösung (MELDOLA, *Soc.* **45**, 115). — Dunkelbronzefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 245°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol oder Eisessig. Löst sich mit violetter Farbe in Chloroform und in heißem Anilin.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{36}H_{24}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (Syst. No. 2180) mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit und gießt die erhaltene Lösung in eine alkal. Lösung von β-Naphthol; man filtriert das Reaktionsprodukt ab, wäscht es aus und krystallisiert aus siedendem Anilin um (MELDOLA, *Soc.* **43**, 437). — Metallgrüne Nadeln (aus heißem Anilin). Schmilzt oberhalb 295°. Unlöslich in kochendem Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol. Sehr schwer löslich in alkoh. Kali mit blauer Farbe. Die Lösung in kochendem Nitrobenzol ist violettrot und wird beim Erkalten violettblau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau, sie wird beim Verdünnen blaugrün und schließlich violett.

Diphenyl-2.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{32}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenylin (Bd. XIII, S. 211) in 4 Mol.-Gew. Salzsäure mit 4 Mol.-Gew. Natriumnitrit und Eingießen des erhaltenen Produkts in eine Lösung von β-Naphthol in Kalilauge (REULAND, *B.* **22**, 3014). — Krystalle (aus Benzol). F: 243—245°.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-diphenyl-4'-azocyanessigsäureäthylester, Diphenyl-4-azocyanessigsäureäthylester-4'-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{27}H_{21}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu das Mesoxalsäureäthylesternitril-Derivat des 4-Hydrazino-diphenyl-⟨4' azo 1⟩-naphthols-(2) $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CN){:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$, Syst. No. 2188.

d) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$.

1. Azoderivate des 4-Oxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O = C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 674).

3-Benzolazo-4-oxy-diphenyl $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppelung von Diazobenzol mit 4-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 674) in alkal. Lösung (HIRSCH, D. R. P. 58295; *Frdl.* **3**, 25). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig).

3-Benzolazo-4-äthoxy-diphenyl $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoholisch-alkalischen Lösung von 3-Benzolazo-4-oxy-diphenyl (s. o.) mit Äthylchlorid oder Äthylbromid auf 50° (H., D. R. P. 58295; *Frdl.* **3**, 25). — Rote Nadeln. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 5-Äthoxy-2-phenylbenzidin (Bd. XIII, S. 735).

[4-Oxy-diphenyl]-⟨4' azo 4⟩-[2-nitro-phenol], [2-Nitro-phenol]-⟨4 azo 4'⟩-[4-oxy-diphenyl] $C_{18}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213), gelöst in Soda, mit der äquimolekularen Menge von beiderseits diazotiertem Benzidin und kocht die entstandene Verbindung mit Wasser (TÄUBER, D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 797). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 200°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Azoderivat des α-Oxy-α.γ-diphenyl-butans $C_{16}H_{18}O = CH_3\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$ (Bd. VI, S. 688).

δ-Benzolazo-β.δ-dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan $C_{23}H_{22}O_5N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. Vgl. hierzu [α.γ-Dinitro-δ-methoxy-β.δ-diphenyl-butyliden]-phenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 327.

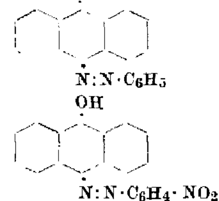
e) Azoderivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-16}O$.

[2.′4′-Dinitro-3-methoxy-stilben]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{25}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man 2′.4′-Dinitro-4-acet-amino-3-methoxy-stilben (Bd. XIII, S. 722) mit konz. Salzsäure und Alkohol verseift, die Base diazotiert und die Diazoverbindung mit β-Naphthol in alkal. Lösung kuppelt (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3102). — $NaC_{25}H_{17}O_6N_4$. Violett, metallglänzend. F: 239°. Löslich in Schwefelsäure mit blauer Farbe.

f) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O$.

1. Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{14}H_{10}O$.

1. *Azoderivate des 9-Oxy-anthracens (Anthranols)* $C_{14}H_{10}O = C_{14}H_9\cdot OH$ (Bd. VI, S. 703).

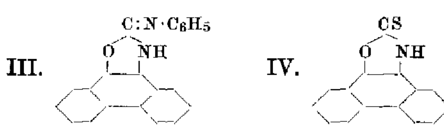


10-Benzolazo-anthranol-(9), ms-Benzolazo-anthranol $C_{20}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Anthrachinon-mono-phenylhydrazon, Bd. XV, S. 175.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 10⟩-anthranol-(9) $C_{20}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Anthrachinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon], Bd. XV, S. 473.

2. *Azoderivate des 9-Oxy-phenanthrens (Phenanthrols-(9))* $C_{14}H_{10}O = C_{14}H_9\cdot OH$ (Bd. VI, S. 706).

10-Benzolazo-phenanthrol-(9) $C_{20}H_{14}ON_2$, Formel I. Von ZINCKE, *B.* **16**, 1564 als **Phenanthrenchinon-mono-phenylhydrazon** (Formel II) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Aus 9-Oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 706) und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Alkali (WERNER, *A.* **321**, 303). Beim Erwärmen eines Gemisches aus Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) und Alkohol mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin (Z., *B.* **16**, 1564). — Dunkelrote grünschimmernde Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 165° (Z.), 162—163° (W.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig (Z.). In konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich (Z.; W.). — Liefert bei der Reduktion in Eisessig mit Zinnchlorür und Salzsäure 10-Amino-9-oxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 724) (VAHLEN, *A. Pth.* **47**, 379; PSCHORR, *B.* **35**, 2734). Gibt bei 8-stdg. Erhitzen mit 2—3 Tln. Schwefelkohlenstoff auf 190—210° die Verbindung der Formel III (Syst. No. 4284), neben wenig der Verbindung der Formel IV (Syst. No. 4284) (JACOBSON, SCHENKE, *B.* **22**, 3242). Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen (Z.).



[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 10⟩-phenanthrol-(9) $C_{20}H_{13}O_3N_3$, Formel I. Von HYDE, *B.* **32**, 1815 als **Phenanthrenchinon-mono-[4-nitro-phenylhydrazon]** (Formel II) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon (Bd. VII,

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

S. 796) mit 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468) in Eisessiglösung (H., *B.* **32,** 1815). — Rote Nädelchen (aus Xylol). F: 245°; sehr wenig löslich in Äther, Ligroin und Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Nitrobenzol (H.). Wäßrige Natronlauge löst kaum, alkoholische mit violetter Farbe (H.).

10 - Benzolazo - 2 oder 7 - brom - phenanthrol - (9) $C_{20}H_{13}ON_2Br$ = $C_{12}H_7Br{<}\begin{matrix}C\cdot OH\\ \Vert\\ C\cdot N:N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Von J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37,** 356 als 2-Brom-phenanthrenchinon-mono-phenylhydrazon $C_{12}H_7Br{<}\begin{matrix}CO\\ |\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360,** 18. — *B.* Aus 2-Brom-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 804) und salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (J. SCH., J., *B.* **37,** 3561). — Rote Nädelchen. F: 171—172°; sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Benzol (J. SCH., J.).

[3 oder 6-Nitro-10-oxy-phenanthren-9-azo]-ameisensäure-amid $C_{15}H_{10}O_4N_4$ = $O_2N\cdot C_{12}H_7{<}\begin{matrix}C\cdot OH\\ \Vert\\ C\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-phenanthrenchinon-monosemicarbazon, Bd. VII, S. 807.

2. Azoderivat des Oxyretens $C_{18}H_{18}O = C_{18}H_{17}\cdot OH$.

Benzolazo-oxy-reten $C_{24}H_{22}ON_2 = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_{12}H_6{<}\begin{matrix}C\cdot OH\\ \Vert\\ C\cdot N:N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Von BAMBERGER, GROB, *B.* **34,** 539 als Retenchinon-mono-phenylhydrazon $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_{12}H_6{<}\begin{matrix}CO\\ |\\ C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360,** 18. — *B.* Aus 1 g Retenchinon (Bd. VII, S. 819), in wenig Äther suspendiert, und 1 g Phenylhydrazin; nach Entfernung des Äthers erhitzt man 1 Stde. auf 130—140° (BAMBERGER, GROB, *B.* **34,** 539). — Orangerote Nadeln (aus siedendem Ligroin oder aus Benzol + Alkohol). F: 159,5—160,5°; leicht löslich in kochendem Ligroin, Benzol, Aceton, Eisessig, Äther und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol (B., G.).

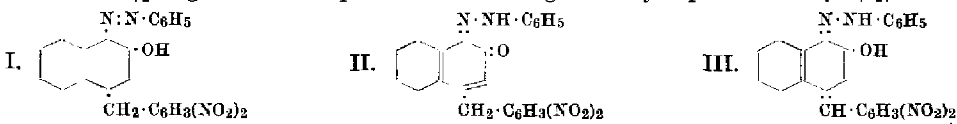
g) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$.

1. Azoderivat des 3-Oxy-1-phenyl-naphthalins $C_{16}H_{12}O = C_6H_5\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

Verbindung $C_{38}H_{28}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-3-äthoxy-1-[4-amino-phenyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 726) und β-Naphthol in Natronlauge (MELDOLA, MORGAN, *Soc.* **55,** 605). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 153° bis 154°. Löst sich sehr schwer und mit violetter Farbe in kochendem Alkohol. Leicht löslich in Chloroform.

2. Azoderivat des 3-Oxy-1-benzyl-naphthalins (4-Benzyl-naphthols-(2)) $C_{17}H_{14}O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

1-Benzolazo-4-[2.4-dinitro-benzyl]-naphthol-(2) bezw. 4-[2.4-Dinitro-benzyl]-naphthochinon-(1.2)-phenylhydrazon-(1) bezw. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[(2.4-dinitro-phenyl)-methid]-(4)-phenylhydrazon-(1) $C_{23}H_{16}O_5N_4$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[(2.4-di-



nitro-phenyl)-methid]-(4) bezw. 4-[2.4-Dinitro-benzyl]-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 207) und Phenylhydrazin in Eisessig (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **6,** 82; *C.* **1907** I, 1131). — Rotes Pulver. F: 286—288°. Unlöslich in Petroläther, löslich in warmem Eisessig und Äther; sonst schon in der Kälte löslich. Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist rotbraun, die in konz. Schwefelsäure tiefrot gefärbt.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

h) Azoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Azoderivat des 2-Oxy-1.4-diphenyl-benzols (2.5-Diphenyl-phenols) $C_{18}H_{14}O = (C_6H_5)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 712).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.5-diphenyl-phenol] $C_{24}H_{17}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und 2.5-Diphenyl-phenol (Bd. VI, S. 712) in alkoholisch-alkalischer Lösung (FICHTER, WALTER, *B.* **42**, 4311). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 243—245°.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(C_6H_5)_2 \cdot OH$

2. Azoderivat des 4-Oxy-triphenylmethans $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 712).

α-Benzolazo-4-methoxy-triphenylmethan $C_{26}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei einwöchigem Stehen von 4-Methoxy-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1044) und Phenylhydrazin in Eisessig an der Luft (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2790). Aus α-Chlor-4-methoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 713) durch Einw. von Phenylhydrazin und Oxydation des Reaktionsproduktes (B., V.). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol-Äther). F: 115° (Zers.).

i) Azoderivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O$.

4-Benzolazo-3-benzhydryl-naphthol-(1) $C_{29}H_{22}ON_2$, Formel I. Von MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2868 als 2-Benzhydryl-naphthochinon-(1.4)-phenylhydrazon-(1) (Formel II) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) mit Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) in Eisessig (M., K., *B.* **33**, 2868). — Gelbe Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F (unscharf): 246—250°; schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Pyridin mit dunkelgelbroter Farbe (M., K.). Lösung in konz. Schwefelsäure rotgelb, in alkoh. Alkali rot (M., K.).

I. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(CH(C_6H_5)_2) \cdot OH$ II. $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_{10}H_5(CH(C_6H_5)_2):O$

2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***Azoderivate des 1.2-Dioxy-benzols (Brenzcatechins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (Bd. VI, S. 759).

4-Benzolazo-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Brenzcatechin (Bd. VI, S. 759) in Alkohol mit Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1073; W., JOHNSON, *B.* **26**, 1908 Anm. 1). — Tief granatrote Nadeln oder Prismen mit blauem Reflex (aus Alkohol). Scheidet sich bei raschem Abkühlen der alkoh. Lösung in goldglänzenden Blättern aus, die sich allmählich in die roten Nadeln umwandeln (W., F. M.). F: 165° (Zers.) (W., F. M.). Leicht löslich in Alkohol; kaustische Alkalien lösen mit carminroter Farbe, Alkalicarbonate lösen orange, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (W., F. M.).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot OH$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin, 4'-Nitro-3.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 13,8 g 4-Nitro-anilin in 60 ccm Eisessig und 20 ccm rauchender Salzsäure bei 0° mit einer konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und gießt die Lösung in eine mit Natriumacetat versetzte, konzentrierte wäßrige Lösung von Brenzcatechin (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1074). — Roter krystallinischer Niederschlag. Löst sich in Ätzalkalien blau, in Ammoniak und Alkalicarbonaten violett, in konz. Schwefelsäure ponceaurot.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot OH$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-brenzcatechin-2-methyläther, Benzol-azo-guajacol, 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Guajacol (Bd. VI, S. 768), gelöst in 4 Mol.-Gew. Ätznatron in Wasser (Mameli, Pinna, *C.* **1907** II, 2044; vgl. Jacobson, Jaenicke, F. Meyer, *B.* **29**, 2685). — Rote Prismen (aus Ligroin). F: 70,5—71,5°; äußerst leicht löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin (Ja., Jae., F. Mey.). — Natriumsalz. Rote Blättchen (Ja., Jae., F. Mey.).

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin-2-methyläther, o-Nitro-benzol-azo-guajacol, 2′-Nitro-4-oxy-3-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Guajacol, gelöst in Natronlauge (Colombano, Leonardi, *R. A. L.* [5] **16** II, 643; *G.* **37** II, 467). — Nadelförmige rote Kryställchen. F: 144°. Leicht löslich in organischen Solvenzien; gibt mit Alkalien eine weinrote Färbung.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin-2-methyläther, m-Nitro-benzol-azo-guajacol, 3′-Nitro-4-oxy-3-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Guajacol, gelöst in Natronlauge (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 644; *G.* **37** II, 467). — Hellrote Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 124°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin-2-methyläther, p-Nitro-benzol-azo-guajacol, 4′-Nitro-4-oxy-3-methoxy-azobenzol $C_{13}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Guajacol, gelöst in Natronlauge (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 645; *G.* **37** II, 467). — Braune nadelförmige Krystalle (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 125—135°.

4-Benzolazo-brenzcatechin-dimethyläther, 4-Benzolazo-veratrol, 3.4-Dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Kochen des Natriumsalzes von 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol (s. o.) mit 1,4 Tln. Methyljodid und Alkohol (Jacobson, Jaenicke, F. Meyer, *B.* **29**, 2686). Aus 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol, gelöst in 10%iger Kalilauge, beim Schütteln mit Dimethylsulfat (Colombano, Leonardi, *R. A. L.* [5] **16** II, 460, 642; *G.* **37** II, 465, 476). — Rote Nadeln (aus Petroläther oder Ligroin). F: 53—54° (C., L.), 44,5° bis 45° (Ja., Jae., F. M.). Zerfließlich in Benzol, Äther, leicht löslich in Alkohol und heißem Ligroin (Ja., Jae., F. M.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol entstehen 2-Methoxy-benzidin (Bd. XIII, S. 690), 3.4-Dimethoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 782), Anilin und 4-Amino-veratrol (Bd. XIII, S. 780) (Ja., Jae., F. M.).

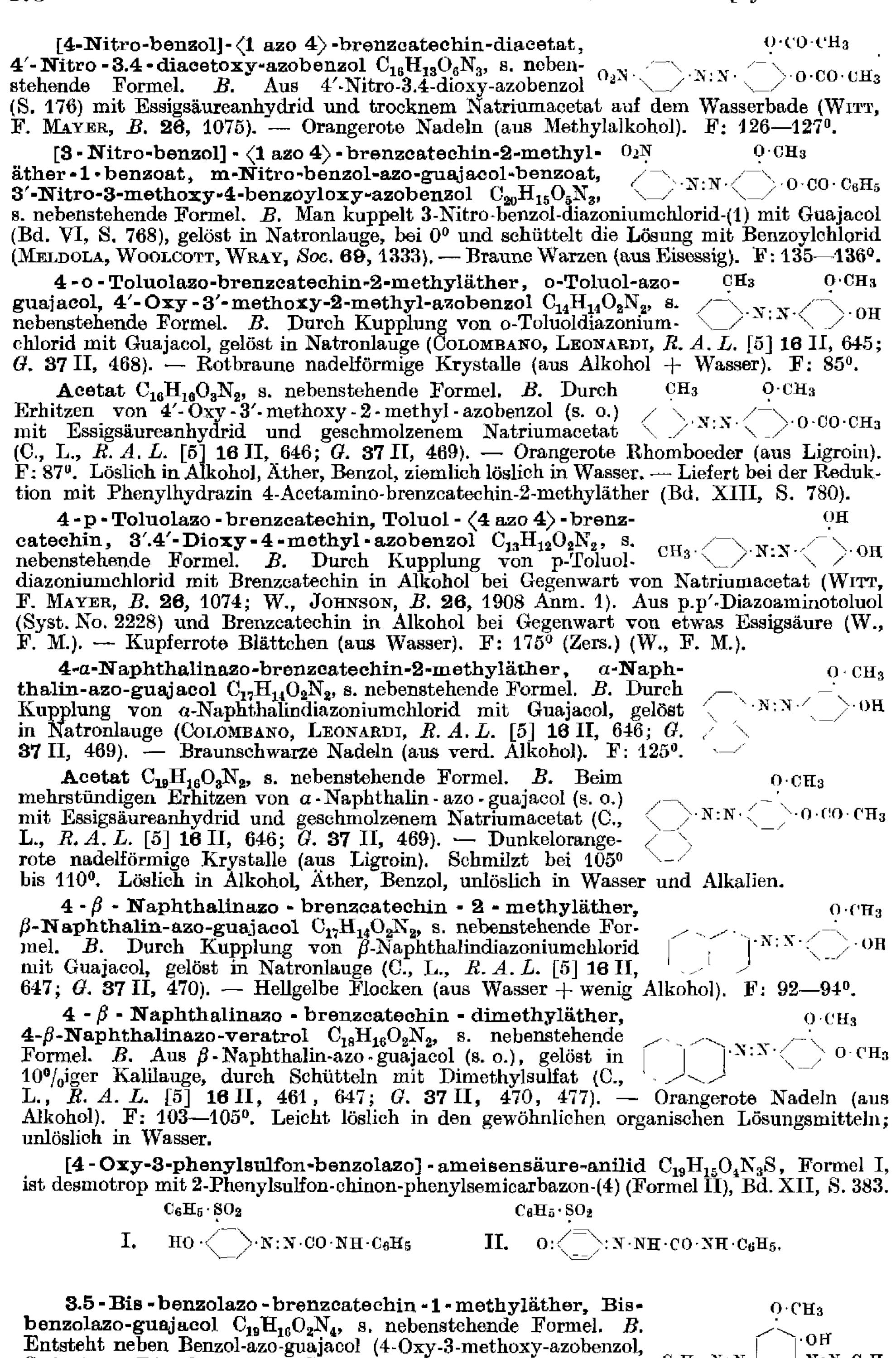
[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin-dimethyläther, [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-veratrol, 2′-Nitro-3.4-dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln von 2′-Nitro-4-oxy-3-methoxy-azobenzol (s. o.) mit Dimethylsulfat und Alkali (Colombano, Leonardi, *R. A. L.* [5] **16** II, 461, 644; *G.* **37** II, 467, 477). — Tiefrote Krystalle. F: 152°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; völlig unlöslich in Wasser.

4-Benzolazo-brenzcatechin-2-methyläther-1-äthyläther, Benzol-azo-guajacol-äthyläther, 3-Methoxy-4-äthoxy-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol (s. o.) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 643; *G.* **37** II, 466). — Nadeln (aus Alkohol und Wasser). F: 86° bis 89°. Leicht löslich in organischen Solvenzien.

4-Benzolazo-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat, Benzol-azo-guajacol-acetat, 3-Methoxy-4-acetoxy-azobenzol $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4-Oxy-3-methoxy-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 642; *G.* **37** II, 465). — Rotbraune nadelförmige Krystalle (aus Ligroin). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin-2-methyläther-1-acetat, m-Nitro-benzol-azo-guajacol-acetat, 3′-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-azobenzol $C_{15}H_{13}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3′-Nitro-4-oxy-3-methoxy-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (C., L., *R. A. L.* **16** II, 645; *G.* **37** II, 468). — Krystalle (aus Ligroin). F: 95—97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.



[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin-diacetat, 4′-Nitro-3.4-diacetoxy-azobenzol $C_{16}H_{13}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Nitro-3.4-dioxy-azobenzol (S. 176) mit Essigsäureanhydrid und trocknem Natriumacetat auf dem Wasserbade (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1075). — Orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 126—127°.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-brenzcatechin-2-methyläther-1-benzoat, m-Nitro-benzol-azo-guajacol-benzoat, 3′-Nitro-3-methoxy-4-benzoyloxy-azobenzol $C_{20}H_{15}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Guajacol (Bd. VI, S. 768), gelöst in Natronlauge, bei 0° und schüttelt die Lösung mit Benzoylchlorid (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1333). — Braune Warzen (aus Eisessig). F: 135—136°.

4-o-Toluolazo-brenzcatechin-2-methyläther, o-Toluol-azo-guajacol, 4′-Oxy-3′-methoxy-2-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von o-Toluoldiazoniumchlorid mit Guajacol, gelöst in Natronlauge (COLOMBANO, LEONARDI, *R. A. L.* [5] **16** II, 645; *G.* **37** II, 468). — Rotbraune nadelförmige Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 85°.

Acetat $C_{16}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4′-Oxy-3′-methoxy-2-methyl-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 646; *G.* **37** II, 469). — Orangerote Rhomboeder (aus Ligroin). F: 87°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, ziemlich löslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin 4-Acetamino-brenzcatechin-2-methyläther (Bd. XIII, S. 780).

4-p-Toluolazo-brenzcatechin, Toluol-⟨4 azo 4⟩-brenzcatechin, 3′.4′-Dioxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Brenzcatechin in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1074; W., JOHNSON, *B.* **26**, 1908 Anm. 1). Aus p.p′-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) und Brenzcatechin in Alkohol bei Gegenwart von etwas Essigsäure (W., F. M.). — Kupferrote Blättchen (aus Wasser). F: 175° (Zers.) (W., F. M.).

4-α-Naphthalinazo-brenzcatechin-2-methyläther, α-Naphthalin-azo-guajacol $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von α-Naphthalindiazoniumchlorid mit Guajacol, gelöst in Natronlauge (COLOMBANO, LEONARDI, *R. A. L.* [5] **16** II, 646; *G.* **37** II, 469). — Braunschwarze Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125°.

Acetat $C_{19}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von α-Naphthalin-azo-guajacol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 646; *G.* **37** II, 469). — Dunkelorangerote nadelförmige Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt bei 105° bis 110°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

4-β-Naphthalinazo-brenzcatechin-2-methyläther, β-Naphthalin-azo-guajacol $C_{17}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von β-Naphthalindiazoniumchlorid mit Guajacol, gelöst in Natronlauge (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 647; *G.* **37** II, 470). — Hellgelbe Flocken (aus Wasser + wenig Alkohol). F: 92—94°.

4-β-Naphthalinazo-brenzcatechin-dimethyläther, 4-β-Naphthalinazo-veratrol $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalin-azo-guajacol (s. o.), gelöst in $10^0/_0$iger Kalilauge, durch Schütteln mit Dimethylsulfat (C., L., *R. A. L.* [5] **16** II, 461, 647; *G.* **37** II, 470, 477). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 103—105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser.

[4-Oxy-3-phenylsulfon-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{19}H_{15}O_4N_3S$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Phenylsulfon-chinon-phenylsemicarbazon-(4) (Formel II), Bd. XII, S. 383.

3.5-Bis-benzolazo-brenzcatechin-1-methyläther, Bis-benzolazo-guajacol $C_{19}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Benzol-azo-guajacol (4-Oxy-3-methoxy-azobenzol, S. 177) aus Diazobenzol und Guajacol bei 0° in wäßrig-alkalischer

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Lösung; man fällt die filtrierte Lösung durch Kohlendioxyd, löst den Niederschlag in wenig heißem Alkohol und gibt vorsichtig Wasser zu der Lösung, wodurch zunächst Bis-benzolazo-guajacol ausgefällt wird (JACOBSON, JAENICKE, F. MEYER, *B.* **29**, 2686). — Dunkelgraue violettschimmernde Nadeln (aus Alkohol). F: 150—150,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Äther und heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

2. ***Azoderivate des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (Bd. VI, S. 796).

Monoazoderivate des Resorcins.

Derivate von [Formel: Benzolring mit OH, ·N:NH, ·OH]

2-Benzolazo-resorcin, 2.6-Dioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 4-Benzolazo-resorcin (S. 180) und Bis-benzolazo-resorcin beim Mischen einer wäßr. Resorcinlösung mit einer wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung unter Eiskühlung; man trägt das aus der Reaktionslösung durch Natriumacetat gefällte Rohprodukt in verd. Alkali ein, wobei Bis-benzolazo-resorcin größtenteils ungelöst bleibt; man fällt aus der alkal. Mutterlauge den Farbstoff aus und behandelt ihn nach dem Trocknen mit kaltem Alkohol, der die Mono-benzolazo-resorcine löst; man konzentriert die alkoh. Lösung und fällt mit Wasser; die so erhaltenen Mono-benzolazo-resorcine werden in möglichst wenig heißem absolutem Alkohol gelöst, aus der Lösung wird durch konzentriertes alkoholisches Kali das Kaliumsalz des 4-Benzolazo-resorcins gefällt, in der Mutterlauge bleibt neben diesem Salz das Kaliumsalz des 2-Benzolazo-resorcins (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1121; vgl. P., *B.* **20**, 1145). Gewinnung eines an 2-Benzolazo-resorcin angereicherten Präparates: BECHHOLD, *B.* **22**, 2377. — Weder das freie 2-Benzolazo-resorcin noch sein Kaliumsalz sind in reinem Zustande isoliert. Das Kaliumsalz des 2-Benzolazo-resorcins ist in absol. Alkohol leichter löslich als das entsprechende Salz des 4-Benzolazo-resorcins (B.).

[Formel: C_6H_5·N:N·C_6H_3(OH)₂ mit OH in 2- und 6-Stellung]

2-Benzolazo-resorcin-dimethyläther, 2.6-Dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt das Gemisch von 2- und 4-Benzolazo-resorcin (s. im vorhergehenden Artikel) in die Kaliumsalze über und behandelt diese mit Methyljodid und Methylalkohol bei 60—70°; das Reaktionsprodukt wird fraktioniert krystallisiert (BECHHOLD, *B.* **22**, 2377). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure; wird von konz. Salpetersäure in der Kälte nicht angegriffen.

[Formel: C_6H_5·N:N·C_6H_3 mit O·CH_3 in 2- und 6-Stellung]

2-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther, 2-Oxy-6-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 2-Benzolazo-resorcin-diäthyläther (s. u.), 4-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther (S. 181) und 4-Benzolazo-resorcin-diäthyläther (S. 181), wenn man 100 g des Gemisches von 2- und 4-Benzolazo-resorcin (s. im Artikel 2-Benzolazo-resorcin) mit 107,5 g Äthyljodid und 52,3 g Kaliumhydroxyd (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1123) in alkoh. Lösung (P., Dissertation [Berlin 1887], S. 18) bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion kocht (W., P.); beim Erkalten der alkoh. Lösung scheidet sich zunächst der 4-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther ab; man filtriert diesen ab und befreit die Mutterlauge vom Alkohol; den Rückstand nimmt man mit Äther auf, wäscht die äther. Lösung mit Wasser und darauf mit verd. Alkali; die so erhaltene alkal. Lösung säuert man an und schüttelt dann mit Äther aus; die äther. Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen Rückstand, dem durch Behandeln mit viel stark verdünntem Alkohol (etwa 40%ig) in der Kälte der 2-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther entzogen wird. (P., *B.* **20**, 1146). — Carminrote glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°; außerordentlich leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in Alkalien (P.). — Wird durch weitere Äthylierung in 2-Benzolazo-resorcin-diäthyläther (s. u.) übergeführt (P.).

[Formel: C_6H_5·N:N·C_6H_3 mit OH und O·C_2H_5]

2-Benzolazo-resorcin-diäthyläther, 2.6-Diäthoxy-azobenzol $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Äthylierung von 2-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther (s. o.) mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd in Alkohol (PUKALL, *B.* **20**, 1147). — Rubinrote glänzende Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 90°; leicht löslich in Äther, in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien (P.). — Über eine bei der Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure auf 2-Benzolazo-resorcin-diäthyläther entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 124° vgl. P., *B.* **20**, 1148; TURNER, *Soc.* **107** [1915], 469 sowie in Bd. XIII, S. 783 den Artikel 2-Amino-resorcin-diäthyläther.

[Formel: C_6H_5·N:N·C_6H_3 mit O·C_2H_5 in 2- und 6-Stellung]

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[1.3-Dimethoxy-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 2-Amino-resorcin-dimethyläther mit β-Naphthol in alkal. Lösung (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4010, 4012). — Tiefrote grünglänzende Nädelchen. F: 120—121°.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 2⟩-resorcin $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 185.

2-Benzolazo-4-nitroso-resorcin, 3-Nitroso-2.6-dioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem 6-Oxim-4-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6), Bd. XV, S. 183.

[4-Nitro-1.3-dimethoxy-benzol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 1 g 1.3-Dimethoxy-benzol-diazoniumsulfat-(2) (Syst. No. 2199) mit 5 g Salpetersäure (D: 1,52) kurz auf, bis alle Stickoxyde verjagt sind, verdünnt mit Wasser und kuppelt mit β-Naphthol (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4012). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 162—163°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Derivate von (OH, ·OH, N:NH)

4-Benzolazo-resorcin, 2.4-Dioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumsalz und Resorcin in wäßr. Lösung (TYPKE, *B.* **10**, 1577; WALLACH, *B.* **15**, 24), neben 2-Benzolazo-resorcin (S. 179) und Bis-benzolazo-resorcin (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1121; PUKALL, *B.* **20**, 1145). Aus äquimolekularen Mengen Benzoldiazoniumchlorid und Resorcin in alkal. Lösung (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 880; vgl. BAEYER, JÄGER, *B.* **8**, 151), neben 2.4-Bis-benzolazo-resorcin (S. 185) (LIEB., v. K.; v. K., *B.* **20**, 3137; vgl. v. K., *B.* **21**, 3117). Aus Benzoldiazodimethylamid (Syst. No. 2228) und Resorcin beim Erhitzen (BAE., JAE.). Beim Eintragen von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) in geschmolzenes Resorcin (B. FISCHER, MICHAELIS, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 548; HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* **20**, 905; B. FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1578). — *Darst.* Man diazotiert 1 Mol.-Gew. salzsaures Anilin, gibt zu der Diazoniumsalzlösung 1 Mol.-Gew. Resorcin, trägt das Gemisch in verdünntes überschüssiges Alkali ein und fällt, sobald alles eingetragen ist, mit einer Säure (v. KOSTANECKI, *B.* **21**, 3119). — Dunkelrote Nadeln (aus konzentrierter alkoholischer Lösung durch Wasser oder aus Äther oder aus Benzol), die bei 170° schmelzen (HANTZSCH, *B.* **46** [1913], 1557; vgl. auch BAE., JAE.; WILL, PU.; B. FI., WIMMER; ORNDORFF, THEBAUD, *Am.* **26**, 161). Beim Erkalten einer sehr verdünnten heißen Lösung in 35—40%igem Alkohol scheidet sich 4-Benzolazo-resorcin in rotgelben Nadeln aus, die ⅓ H_2O enthalten und bei 161° schmelzen (HANTZSCH; vgl. WILL, PU.; ORN., THE.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Benzol (TY.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 286. Löst sich in Alkalien mit gelbroter Farbe und wird aus den Lösungen durch Säuren unverändert ausgeschieden (TY.; WA., *B.* **15**, 24). — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Anilin und 4-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 783) (R. MEYER, KREIS, *B.* **16**, 1330). Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig eine bei 186° schmelzende Verbindung $C_{12}H_7O_2N_2Br_3$; bei längerer Einw. von überschüssigem Brom wird 2.4.6-Tribrom-resorcin gebildet (TY., *B.* **10**, 1578). Gibt man zu 4-Benzolazo-resorcin in verd. Alkali 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und trägt das Gemisch unter Kühlung in verd. Schwefelsäure ein, so erhält man das 5-Oxim-3-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6) (bezw. 4-Benzolazo-2-nitroso-resorcin, Bd. XV, S. 183) (v. KO., *B.* **21**, 3109; D. R. P. 46479; *Frdl.* **2**, 330). Überführung von 4-Benzolazo-resorcin in schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali: VIDAL, D. R. P. 102069; *C.* **1899** I, 1230. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-resorcin in 4 Mol.-Gew. Kalilauge unter Kühlung entsteht 4.6-Bis-benzolazo-resorcin (S. 186) (WA., *B.* **15**, 24; WA., B. FI., *B.* **15**, 2814; v. KO., *B.* **21**, 3115), neben 2.4.6-Tris-benzolazo-resorcin (ORN., RAY., *Am.* **44** [1910], 23; vgl. WA., B. FI.). Verhalten von 4-Benzolazo-resorcin zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **36**, 3010. — Ammoniumsalz. Fast schwarze, grünlich schillernde Schuppen oder Blätter; ist sehr unbeständig (R. MEYER, KREIS, *B.* **16**, 1329). — Kaliumsalz. Rote Nadeln, die an der Luft Kohlendioxyd anziehen; die wäßr. Lösung ist hellorangerot (WILL, PU.). Schwer löslich in absol. Alkohol (BECHHOLD, *B.* **22**, 2377).

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcin, 4′-Brom-2.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus saurem 4-Brom-benzoldiazoniumsulfat-(1) (Syst. No. 2193) und Resorcin in Wasser in Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Natriumacetat (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1018). — Orangefarbene Blättchen mit Krystallessigsäure(?) (aus Eisessig). Wird beim Waschen mit Alkohol rot und undurchsichtig und schmilzt dann bei 191—192°. Ziemlich löslich in Alkohol und Eisessig. — $KC_{12}H_8O_2N_2Br$. Rote Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser.

OH
Br·⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcin, 2′.4′.6′-Tribrom-2.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_7O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus saurem 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumsulfat-(1) und Resorcin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1017). — Blaßrote Krystalle (aus Eisessig). F: 182°.

Br OH
Br·⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH
Br

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcin, 4′-Nitro-2.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und einer Lösung von Resorcin in verd. Natronlauge (MELDOLA, *Soc.* **47**, 660). Aus Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] und Resorcin in wäßr. Lösung (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1018). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Methylalkohol). F: 199—200° (O., E.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, Essigsäure und Toluol; löslich in Alkalien (ME.). — Natriumsalz. Braunrotes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (O., E.).

OH
O_2N·⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcin, 2′.4′-Dinitro-2.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 2.4-Dinitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) in Eiswasser in eine sehr verdünnte alkalische Lösung von Resorcin (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 269). — Dunkelrotbraunes krystallinisches Pulver mit grünem Oberflächenglanz (aus Aceton).

NO_2 OH
O_2N·⟨⟩·N:N·⟨⟩·OH

4-Benzolazo-resorcin-1-methyläther, 2-Oxy-4-methoxy-azobenzol[1]) $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-resorcin, Methyljodid und Kalilauge (WILL, *B.* **21**, 604). Man führt 4-Benzolazo-resorcin in das Kaliumsalz über und erwärmt dieses mit Methyljodid und Methylalkohol auf 60—70° (BECHHOLD, *B.* **22**, 2375). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116° (BE.), 123° (ORNDORFF, THEBAUD, *Am.* **26**, 165). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; in verd. Alkalien rotgelb löslich; löst sich auch in konz. Schwefelsäure und in warmem Essigsäureanhydrid (BE.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 4-Amino-resorcin-1-methyläther (Bd. XIII, S. 784) (BE.).

OH
⟨⟩·N:N·⟨⟩·O·CH_3

4-Benzolazo-resorcin-dimethyläther, 2.4-Dimethoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Methylierung des Monomethyläthers (s. o.) mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol bei 60—70° (BECHHOLD, *B.* **22**, 2375). — Granatrote Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **22**, 2376; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 62). F: 92° (B.). — Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure führt zu 4-*Amino*-resorcin-dimethyläther (Bd. XIII, S. 784) (B.).

O·CH_3
⟨⟩·N:N·⟨⟩·O·CH_3

4-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther, 2-Oxy-4-äthoxy-azobenzol[1]) $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. in dem Artikel 2-Benzolazo-resorcin-(1)-äthyläther (S. 179). — Krystallisiert aus gewöhnlichem Alkohol in braunroten Nadeln, aus 35%igem Alkohol in rötlich gelben Nadeln (ORNDORFF, THEBAUD, *Am.* **26**, 162). F: 87°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, *unlöslich in Wasser; sehr wenig in Alkalien* (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1123). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 4-Amino-resorcin-1-äthyläther (Bd. XIII, S. 784) (W., P.).

OH
⟨⟩·N:N·⟨⟩·O·C_2H_5

4-Benzolazo-resorcin-diäthyläther, 2.4-Diäthoxy-azobenzol $C_{16}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-resorcin-1-äthyläther mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd in Alkohol (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1124). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 70,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; unlöslich in Wasser. — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-resorcin-diäthyläther (Bd. XIII, S. 785).

O·C_2H_5
⟨⟩·N:N·⟨⟩·O·C_2H_5

4-Benzolazo-resorcin-diacetat, 2.4-Diacetoxy-azobenzol $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5·N:N·C_6H_3(O·CO·CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Benzolazo-resorcin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1342; G., LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104° (G., Po.), 106° (ORNDORFF, THEBAUD,

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HENRICH, BIRKNER, *B.* **46**, 3381.

Am. **26**, 161). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen 4-Amino-resorcin und Acetanilid (G., Po.). Durch kurzes Kochen mit Phenylhydrazin wird 4-Acetoxy-o-chinon-phenylhydrazon-(2)-acetylphenylhydrazon-(1) (Bd. XV, S. 240) gebildet (O., Th.).

4-o-Toluolazo-resorcin, Toluol-⟨2 azo 4⟩-resorcin, 2′.4′-Dioxy-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Resorcin in wäßr. Lösung (Wallach, B. Fischer, *B.* **15**, 2825). Beim Eintragen von o.o′-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) in geschmolzenes Resorcin (B. Fischer, Wimmer, *B.* **20**, 1579). — Ziegelrote Nadeln. F: 175—176° (Wa., B. F.), 178° (B. F., Wi.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: Krüss, *Ph. Ch.* **51**, 288.

CH3 OH
·N:N· ·OH

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Orangegelbe Platten. F: 74—75° (Wa., B. F., *B.* **15**, 2825).

[2.4.6-Tribrom-toluol]-⟨3 azo 4⟩-resorcin, 2.4.6-Tribrom-2′.4′-dioxy-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_9O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus saurem 2.4.6-Tribrom-toluol-diazoniumsulfat-(3) (Syst. No. 2193a) und Resorcin in wäßriger oder alkoholischer Lösung (Orton, Everatt, *Soc.* **93**, 1018). — Blaßorange Krystalle (aus Eisessig). F: 151—152°.

H3C Br OH
Br· ·N:N· ·OH
Br

4-p-Toluolazo-resorcin, Toluol-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2′.4′-Dioxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Resorcin in wäßr. Lösung (Wallach, *B.* **15**, 26; W., B. Fischer, *B.* **15**, 2821). Beim Eintragen von p.p′-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) in geschmolzenes Resorcin (Heumann, Oeconomides, *B.* **20**, 906). — Feuerrote Nadeln. F: 183—184° (W., B. F.), 184° (H., Oe.), 187° (W.). In Wasser leichter löslich als 4-Benzolazo-resorcin (W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (H., Oe.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: Krüss, *Ph. Ch.* **51**, 290. Löst sich in Alkalien und in Ammoniak mit gelbroter Farbe (H., Oe.).

OH
CH3· ·N:N· ·OH

[3.5-Dibrom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.6-Dibrom-2′.4′-dioxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus saurem 3.5-Dibrom-toluol-benzol-diazoniumsulfat-(4) und Resorcin in Methylalkohol (Orton, Everatt, *Soc.* **93**, 1018). — Hellrote Nadeln (aus Eisessig). F: 141°.

Br OH
CH3· ·N:N· ·OH
Br

4-p-Toluolazo-resorcin-diacetat, 2′.4′-Diacetoxy-4-methyl-azobenzol $C_{17}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von 4-p-Toluolazo-resorcin (s. o.) (Wallach, B. Fischer, *B.* **15**, 2821). — Krystalle. F: 98°.

O·CO·CH3
CH3· ·N:N· ·O·CO·CH3

m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-resorcin (?), 2′.4′-Dioxy-2.4-dimethyl-azobenzol (?) $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Xyloldiazoniumchlorid und 1 Mol.-Gew. Resorcin mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumacetat (Wallach, *B.* **15**, 28; vgl. B. Fischer, Wimmer, *B.* **20**, 1579). Man stellt aus 2 Mol.-Gew. Xylidin, gelöst in 3 Mol.-Gew. verd. Salzsäure, und der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit das Diazoaminoxylol dar (B. F., Wi., *B.* **20**, 1583) und trägt dieses in geschmolzenes Resorcin ein (B. F., Wi., *B.* **20**, 1579). — Feurigrote Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (B. F., Wi., *B.* **20**, 1579). Löslich in Natronlauge (Wa.).

CH3 OH
CH3· ·N:N· ·OH (?)

[5-Brom-m-xylol]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 6-Brom-2′.4′-dioxy-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus saurem 5-Brom-m-xylol-diazoniumsulfat-(4) und Resorcin in Wasser (Orton, Everatt, *Soc.* **93**, 1019). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol.

CH3 OH
CH3· ·N:N· ·OH
Br

Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-resorcin, 2′.4′-Dioxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Pseudocumidin und Resorcin in Gegenwart von KOH neben einer Bisazoverbindung $[(CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N]_2C_6H_2(OH)_2$ (Liebermann, v. Kostanecki, *B.* **17**, 882). — Rote Nadeln. F: 199° (Zers.). Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe.

CH3 OH
CH3· ·N:N· ·OH
CH3

[6-Brom-pseudocumol]-⟨5 azo 4⟩-resorcin, 6-Brom-2′.4′-dioxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus saurem 6-Brom-pseudocumol-diazoniumsulfat-(5) und Resorcin in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (Orton, Everatt, *Soc.* **93**, 1019). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. Schwer löslich in Alkohol.

CH3 OH
CH3· ·N:N· ·OH
H3C Br

[Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)]-⟨5 azo 4⟩-resorcin, [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-⟨5 azo 4⟩-resorcin $C_{16}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert ar. Tetrahydro-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1197) und vermischt die Diazoniumsalzlösung mit einer schwach alkalischen Resorcinlösung (BAMBERGER, BORDT, *B.* **22**, 627). — Ziegelrote Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich nach vorhergehendem Sintern bei etwa 219°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

4-α-Naphthalinazo-resorcin, Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-resorcin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und einer wäßr. Lösung von Resorcin (WALLACH, *B.* **15**, 28). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 200°. Löslich in Natronlauge.

4-β-Naphthalinazo-resorcin, Naphthalin-⟨2 azo 4⟩-resorcin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumsalz und Resorcin in Alkohol (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1019). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°.

Diphenylmethan-⟨2 azo 4⟩-resorcin $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einem Diphenylmethan-azo-resorcin-azo-diphenylmethan (S. 188) aus diazotiertem 2-Amino-diphenylmethan und Resorcin in Gegenwart von Natriumacetat (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2788). — Rotbraune Nadeln (aus Ligroin). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

Phenetol-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-4'-äthoxy-azobenzol $C_{14}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Phenetidin und Resorcin in alkal. Lösung (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 883). — Rote Blätter. F: 165—167°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

[4-Methyl-diphenylsulfid]-⟨4' azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-4'-p-tolylmercapto-azobenzol $C_{19}H_{16}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfid (Bd. XIII, S. 534) und gießt die Diazoniumsalzlösung in eine alkal. Resorcinlösung (E. v. MEYER, HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **68**, 274). — Dunkelbraunes Pulver (aus Benzol durch Ligroin).

Benzylalkohol-⟨2 azo 4⟩-resorcin, 2'.4'-Dioxy-2-oxymethyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) und kuppelt mit Resorcin in verd. Natronlauge (PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1085). — Rotbraune metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

Dibenzylsulfid-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-resorcin] $C_{26}H_{22}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4.4'-Diamino-dibenzylsulfid (Bd. XIII, S. 623) und kuppelt mit Resorcin in Gegenwart von Natriumacetat (O. FISCHER, *B.* **28**, 1340). — Braunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 211° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure sowie in verd. Alkalien sind gelbbraun.

[1.3-Diäthoxy-benzol]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-2'.4'-diäthoxy-azobenzol $C_{16}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von 1.3-Diäthoxy-benzol-diazoniumchlorid-(4) und Resorcin (PUKALL, *B.* **20**, 1144). — Grünschillernde rote Prismen (aus Alkohol). F: 193,5°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 185.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{22}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 323) und vermischt die Diazoniumsalzlösung mit alkal. Resorcinlösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 666). — Bronzegrünes Pulver. Löst sich mit roter Farbe in siedendem Alkohol, weniger leicht in Toluol. Leicht löslich in verdünnten wäßrigen Alkalien mit violetter Farbe. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine tief blaugrüne Färbung.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Naphthol-(1)]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{22}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 326) und vermischt die Diazoniumsalzlösung mit einer alkal. Resorcinlösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 665). — Bronzegrünes Pulver. Bläht sich auf beim Erhitzen und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Löslich mit roter Farbe in Aceton, Essigsäure, Toluol und Chloroform, frisch gefällt auch in heißem Alkohol. Löst sich in wäßr. Alkalien mit violetter Farbe.

Resorcin-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-resorcin, Benzol-1.4-bis-[⟨azo 4⟩-resorcin] $C_{18}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Anilin-⟨4 azo 4⟩-resorcin (S. 327) und vermischt die Diazoniumsalzlösung mit einer alkal. Resorcinlösung (MELDOLA, *Soc.* **47**, 661). — Dunkelbronzefarbenes Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Essigsäure, selbst bei Siedehitze, unlöslich in Chloroform und Toluol. Die Lösungen in Alkalien sowie in konz. Schwefelsäure sind violett.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-m-xylol-⟨4 azo 4⟩-resorcin(?) $C_{20}H_{17}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. NOELTING, FOREL, *B.* **18**, 2677, 2681. — *B.* Man diazotiert 4'-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzol(?) (S. 357) und kuppelt mit Resorcin (MELDOLA, *Soc.* **43**, 436). — Braun, amorph. F: 231°. Löslich in siedendem Alkohol, Toluol und Eisessig mit Orangefarbe. Die Lösungen in alkoh. Alkalien sind rot, in konz. Schwefelsäure blau.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{22}H_{15}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 362) und kuppelt mit Resorcin in alkal. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **45**, 116). — Bronzefarbenes Pulver. Wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in Chloroform, Toluol und Eisessig. Löst sich mit blauer Farbe in wäßrigen und alkoholischen Alkalien, mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure.

Resorcin-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{28}H_{20}O_4N_6$, s. nebenst. Formel. *B.* Man diazotiert Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 367) und kuppelt mit Resorcin in alkal. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **43**, 439). — Bronzefarbenes Pulver. Die Lösung in Alkohol ist dunkelrot, in alkoh. Kalilauge violett, in konz. Schwefelsäure blaugrün.

Diphenyl-2.4'-bis-[⟨azo 4⟩-resorcin] $C_{24}H_{18}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Diphenylin (Bd. XIII, S. 211) und kuppelt mit Resorcin (REULAND, *B.* **22**, 3015). — Rotbraunes Pulver (aus Alkohol).

4-Benzolazo-2-nitroso-resorcin, 3-Nitroso-2.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem 5-Oxim-3-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6), Bd. XV, S. 183.

Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-[2-nitroso-resorcin], 3'-Nitroso-2'.4'-dioxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem 5-Oxim-3-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6), Bd. XV, S. 556.

4-Benzolazo-2-nitro-resorcin, 3-Nitro-2.4-dioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben etwas 4.6-Bis-benzolazo-2-nitro-resorcin (S. 187) durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Nitro-resorcin in alkal. Lösung (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **39**, 327). — Dunkelrote, fast schwarze Nädelchen (aus Eisessig). F: 171°. Die Lösungen in Alkalien sind orangerot.

[2-Nitro-resorcin-1-methyläther]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2.3-Dinitro-4-amino-anisol (Bd. XIII, S. 525) in Eisessig und läßt die entstehende Diazoniumsalzlösung auf alkal. β-Naphthollösung einwirken (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 998). — Granatrote Tafeln oder orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 234—235°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Toluol mit orangeroter Farbe. Löslich in verdünnten wäßrigen Alkalien mit violetter, in

konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe. Die Lösung des Mononatriumsalzes ist violett, die des Dinatriumsalzes rot.

[6-Nitro-resorcin-3-methyläther]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-4-diazo-resorcin-methyläther-(3) (Syst. No. 2199) und β-Naphthol in alkal. Lösung (MELDOLA, WECHSLER, *Soc.* **77**, 1173; M., EYRE, *Chem. N.* **83**, 286; *Soc.* **79**, 1078). — Bronzegrüne Schuppen (aus siedendem Anilin). Zersetzt sich bei 240—250°; fast unlöslich in Alkohol (M., W.). Löst sich in kaltem wäßr. Alkali mit dunkelweinroter Farbe, ist durch Säuren unverändert fällbar (M., E.).

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-dinitro-resorcin], [2.6-Dinitro-resorcin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)[1]) $C_{16}H_{10}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-diazo-resorcin (Syst. No. 2199) und β-Naphthol, gelöst in Natronlauge (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1385). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei 240° schwarz, aber schmilzt nicht bis 320°. Löst sich in wäßr. Ammoniak oder sehr verd. Natronlauge indigoblau; die blaue Lösung wird durch mehr Natronlauge rot. Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Wasser rötlicher und gibt schließlich einen orangefarbenen Niederschlag.

Azoderivate des Resorcins mit unsicherer Stellung der Azogruppe.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-resorcin oder Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 2⟩-resorcin $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. untenstehende Formeln. Die Art der Isomerie der im folgenden beschriebenen beiden Verbindungen (α-Verbindung und β-Verbindung) ist nicht ermittelt. — *B.* Die α- und die β-Verbindung entstehen, wenn man 1 Mol.-Gew. 4-Amino-azobenzol (S. 307) und 1 Mol.-Gew. Resorcin zusammen in Alkohol löst, zu der Lösung Essigsäure in hinreichendem Überschuß fügt und in die abgekühlte Flüssigkeit eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-

OH
·N:N· ·N:N· ·OH   oder   ·N:N· ·N:N· OH OH

Gew. Natriumnitrit einträgt; man filtriert nach mehrstündigem Stehen den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Essigsäure; aus dem so erhaltenen Gemisch der Reaktionsprodukte gewinnt man durch Ausziehen mit Alkohol, Fällen der alkoh. Lösung mit Wasser, Behandeln des Niederschlages mit Alkali und Ansäuern der alkal. Lösung die α-Verbindung; die β-Verbindung bleibt bei wiederholtem Auskochen des Gemisches der Reaktionsprodukte und nachfolgender Behandlung mit Alkali ungelöst (WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2817).

α-Verbindung. Braunrote sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 183—184°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löst sich leicht in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (W., B. F.).

β-Verbindung. Braunes Pulver, das beim Reiben Metallglanz annimmt. F: 215°; fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und wäßriger Natronlauge; löst sich in alkoh. Alkalien mit blauvioletter Farbe; färbt konz. Schwefelsäure intensiv blau (W., B. F.).

Bisazoderivate des Resorcins.

Derivate von OH, ·N:NH, ·OH, N:NH

2.4-Bis-benzolazo-resorcin $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Benzolazo-resorcin bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Resorcin in 1 Mol.-Gew. Kalilauge (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 880; v. K., *B.* **20**, 3137; vgl. TYPKE, *B.* **10**, 1577). — *Darst.* Man diazotiert 2 Mol.-Gew. Anilin in 5 Mol.-Gew. verd. Salzsäure mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit, fügt nach dem Verschwinden der freien salpetrigen Säure eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin hinzu und gießt das Gemisch in eine verd. Lösung von Soda oder Natriumacetat; man krystallisiert den erhaltenen Niederschlag aus Chloroform + Alkohol um (v. K., *B.* **21**, 3118). — Rote Nadeln (aus Chloroform durch Alkohol). F: 221° (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3213; *Am.* **44** [1910], 20), 220—222°; leicht löslich in heißem Chloroform, sehr schwer in Alkohol; sehr schwer in verd. Alkali; die Lösungen

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 785.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

in konz. Kalilauge und in konz. Schwefelsäure sind gelb (L., v. K.). — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Anilin und 2.4-Diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 787) (L., v. K., *B.* **17**, 881; v. K., *B.* **20**, 3137). Mit salpetriger Säure entsteht kein Nitrosoderivat (v. K., *B.* **21**, 3112).

Diacetat $C_{22}H_{18}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von 2.4-Bis-benzolazo-resorcin (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 881). — Orangefarbene Nadeln. F: 137—138° (L., v. K.), 137° (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3213; *Am.* **44** [1910], 20). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure entstehen 2.4-Diamino-resorcin und Acetanilid (GOLDSCHMIDT, POLLAK, *B.* **25**, 1341).

2.4-Bis-o-toluolazo-resorcin $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von 2 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in Gegenwart von Natriumacetat (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 34). — Rote glänzende Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 212°. Löslich in Chloroform, Benzol, schwer löslich in Alkohol. Löslich in alkoh. Alkalilauge mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure rosafarben.

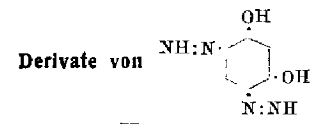
OH; $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-o-toluolazo-resorcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 35). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 130°.

2.4-Bis-p-toluolazo-resorcin $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von 2 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in Gegenwart von Natriumacetat (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 30). — Rötliche Nadeln (aus Chloroform und Alkohol). F: 230,5°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Schwer löslich in wäßr. Ätzalkalilaugen.

OH; $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4-Bis-p-toluolazo-resorcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 31). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 150°.

Derivate von 

4.6-Bis-benzolazo-resorcin $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehen einer gut gekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. 2.4-Dioxy-benzoesäure in 4 Mol.-Gew. verd. Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (LIMPRICHT, *A.* **263**, 244). Man setzt zu einer fertig diazotierten Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin 1 Mol.-Gew. Resorcin und gießt das Gemisch in verdünnte überschüssige Ätzalkalilauge (v. KOSTANECKI, *B.* **21**, 3117). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-resorcin, gelöst in einer 4 Mol.-Gew. Kali enthaltenden Kalilauge (WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2814; vgl. W., *B.* **15**, 24; Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 18862; *Frdl.* **1**, 453), neben 2.4.6-Tris-benzolazo-resorcin (S. 188) (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 23). — Braunrote Nadeln. F: 213—215° (W., B. F.), 217° (L.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform; sehr leicht in Natronlauge mit bordeauxroter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (W., B. F.). Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und 4.6-Diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) zerlegt (v. K., *B.* **21**, 3115). Mit salpetriger Säure entsteht kein Nitrosoderivat (v. K., *B.* **21**, 3112). Liefert mit Schwefelkohlenstoff bei 150—155° Benzo-bis-oxazolthion $SC{<}{}^{O}_{NH}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{NH}{>}CS$ (Syst. No. 4641) und das Dianil des Benzo-bis-oxazolons $C_6H_5\cdot N:C{<}{}^{O}_{NH}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{NH}{>}C:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4641) (JACOBSON, SCHENKE, *B.* **22**, 3239). — Liefert auf chromgebeizter Wolle eine dunkelgelbe Färbung, die beim Seifen an Tiefe zunimmt (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1352).

OH; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_5$

Diacetat $C_{22}H_{18}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4.6-Bis-benzolazo-resorcin mit Essigsäureanhydrid (WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2816). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184° (W., B. F.), 183,5° (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3212).

4.6-Bis-o-toluolazo-resorcin $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid und 1 Mol.-Gew. Resorcin in natronalkalischer Lösung, neben 2.4.6-Tris-o-toluolazo-resorcin (S. 189) (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 33). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. 4-o-Toluolazo-resorcin, gelöst in einer 4 Mol.-Gew. KOH enthaltenden Kalilauge (WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2825), neben 2.4.6-Tris-

OH; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

o-toluolazo-resorcin (ORNDORFF, RAY, *Am.* 44 [1910], 34). — Braunrote Nadeln. F: 194° bis 195° (W., B. F.).

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Bis-o-toluolazo-resorcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, RAY, *Am.* 44 [1910], 34). — Gelbe Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 178°.

4.6-Bis-p-toluolazo-resorcin $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von 2 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in natronalkalischer Lösung (ORNDORFF, RAY, *Am.* 44 [1910], 28). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. 4-p-Toluolazo-resorcin, gelöst in einer 4 Mol.-Gew. KOH enthaltenden Kalilauge (WALLACH, B. FISCHER, *B.* 15, 2825), neben 2.4.6-Tris-p-toluolazo-resorcin (S. 189) (ORNDORFF, RAY, *Am.* 44 [1910], 29). — Gelbe Nadeln; rotbraune Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 254° (O., R.), 255—256° (W., B. F.). Schwer löslich in Alkohol und kaltem Chloroform, leicht in siedendem Chloroform (W., B. F.). Löslich in wäßr. Alkalien mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure rosafarben (O., R.).

OH
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] $\cdot OH$
$N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.6-Bis-p-toluolazo-resorcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, RAY, *Am.* 44 [1910], 29). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 198,5°.

4-Benzolazo-6-α-naphthalinazo-resorcin $C_{22}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von 4-α-Naphthalinazo-resorcin mit Benzoldiazoniumchlorid (WALLACH, *B.* 15, 28). Beim Versetzen einer alkal. Lösung von 4-Benzolazo-resorcin mit α-Naphthalindiazoniumchlorid (W.). — Cantharidenglänzendes Pulver (aus Chloroform durch Alkohol). F: 156°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

OH
[Naphthalinring] $\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] $\cdot OH$
$N:N\cdot C_6H_5$

4.6-Bis-benzolazo-2-nitro-resorcin $C_{18}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Benzolazo-2-nitro-resorcin bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-resorcin (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* 39, 327). — Dunkelrote Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 260°. Schwer löslich in Eisessig; die Lösung in Alkalien ist violettstichig rot. — Natriumsalz. Wird von Wasser hydrolysiert.

OH
$C_6H_5\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] $\cdot NO_2$, $\cdot OH$
$N:N\cdot C_6H_5$

Bisazoderivate des Resorcins mit unsicherer Stellung der Azogruppen.

Bis-benzolazo-resorcin-monomethyläther $C_{19}H_{16}O_2N_4$, Formel I oder II. *B.* Aus Resorcinmonomethyläther und 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol; man gießt die Lösung in eine alkoh. Natriumacetatlösung (ORNDORFF, THEBAUD, *Am.* 26, 165). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 189—190°.

I. $O\cdot CH_3$; [Benzolring] $\cdot N:N\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_5$

II. $O\cdot CH_3$; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_5$

Benzolazo-p-toluolazo-resorcin $C_{19}H_{16}O_2N_4$, s. die Formeln I, II und III.

B. Bei der Kupplung von 4-Benzolazo-resorcin mit p-Toluoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung entstehen in überwiegender Menge ein Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 195—196° und in geringer Menge ein Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 241° (WALLACH, B. FISCHER, *B.* 15, 2823). Kuppelt man umgekehrt 4-p-Toluolazoresorcin mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung, so erhält man als Hauptprodukt ein Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 241° und in geringer Menge ein Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 195—196° (W., F., *B.* 15, 2821).

I. OH; [Benzolring] $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_5$

II. OH; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$ [Benzolring] $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_5$

III. OH; [Benzolring] $\cdot N:N\cdot C_6H_5$, $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Theoretisch können bei normalem Kupplungsvorgang nach einem jeden der beiden Verfahren 2 Bisazoverbindungen entstehen, nämlich eine mit 2.4-Stellung der beiden Azogruppen und eine mit 4.6-Stellung dieser Gruppen; die Verbindung mit 4.6-Stellung (Formel II) könnte sowohl nach dem einen als auch nach dem anderen Verfahren entstehen. Welche 2 der im folgenden aufgeführten 4 Präparate die Verbindung mit 4.6-Stellung darstellen, ist bisher nicht festgestellt.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2822 erwähnen noch die Entstehung einer Bisazoverbindung vom Schmelzpunkt 204—206°; diese dürfte nach ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 30, 41 als ein Gemisch von Bisazo- mit Trisazoverbindung aufzufassen sein.

a) Präparate, gewonnen durch Kupplung von 4-Benzolazo-resorcin mit p-Toluoldiazoniumchlorid.

Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 195—196°. Bräunlich goldfarbene Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 195—196°; in Alkohol + Chloroform löslicher als die Verbindung vom Schmelzpunkt 241°; löst sich in wäßr. Alkalien mit karmoisinroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; liefert ein Diacetat $C_{23}H_{20}O_4N_4$ vom Schmelzpunkt 175—176° (W., B. F., *B.* **15**, 2823).

Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 241°. Musivgoldfarbige Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 241°; löslich in wäßr. Alkali mit karmoisinroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; liefert ein Diacetat $C_{23}H_{20}O_4N_4$ vom Schmelzpunkt 196—197° (W., B. F., *B.* **15**, 2822, 2824).

b) Präparate, gewonnen durch Kupplung von 4-p-Toluolazo-resorcin mit Benzoldiazoniumchlorid.

Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 195—196°. Bräunlich goldfarbene Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 195—196°; in Alkohol + Chloroform löslicher als die Verbindung vom Schmelzpunkt 241°; löst sich in wäßr. Alkalien mit karmoisinroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; liefert ein Diacetat vom Schmelzpunkt 175—176° (W., B. F., *B.* **15**, 2821).

Benzolazo-p-toluolazo-resorcin vom Schmelzpunkt 241°. Musivgoldfarbige Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 241°; löslich in wäßr. Alkali mit karmoisinroter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; liefert ein Diacetat vom Schmelzpunkt 195—196° (W., B. F., *B.* **15**, 2822).

Bis-pseudocumolazo-resorcin $C_{24}H_{26}O_2N_4$, Formel I oder II. *B.* Neben 2'.4'-Dioxy-2.4.5-trimethyl-azobenzol (S. 182) bei der Einw. von diazotiertem Pseudocumidin auf Resorcin

I. [Strukturformel: Resorcin mit OH, OH, N:N-Gruppen an trimethylphenyl (CH_3)] II. [Strukturformel]

in Gegenwart von Alkali (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 883). — Rote Nadeln. Unlöslich in Natronlauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Diphenylmethan-⟨2 azo 2⟩-resorcin-⟨4 azo 2⟩-diphenylmethan $C_{32}H_{26}O_2N_4$, Formel I, oder **Diphenylmethan-⟨2 azo 4⟩-resorcin-⟨6 azo 2⟩-diphenylmethan** $C_{32}H_{26}O_2N_4$, Formel II. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-diphenylmethan und Resorcin in

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

Gegenwart von Natriumacetat (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **27**, 2788). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 189°. Schwer löslich in Alkohol.

Trisazoderivate des Resorcins.

2.4.6-Tris-benzolazo-resorcin $C_{24}H_{18}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 3 Mol.-Gew. Anilin in einer 7 Mol.-Gew. Salzsäure enthaltenden salzsauren Lösung mit 3 Mol.-Gew. Natriumnitrit, versetzt mit 1 Mol.-Gew. Resorcin und trägt sodann unter Eiskühlung und starkem Rühren in eine 5—6 Mol.-Gew. NaOH enthaltende Natronlauge ein (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3211; *Am.* **44** [1910], 10). Man diazotiert 1 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in einer 3 Mol.-Gew. HCl enthaltenden Salzsäure, mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und trägt die Diazoniumsalzlösung in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4.6-Bis-benzolazo-resorcin in einer 5 Mol.-Gew. NaOH enthaltenden Natronlauge (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3212; *Am.* **44** [1910], 18) oder in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 2.4-Bis-benzolazo-resorcin in einer 5 Mol.-Gew. NaOH enthaltenden Natronlauge (O., R., *B.* **40**, 3213; *Am.*

[Strukturformel: OH; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$ — $\cdot N:N\cdot C_6H_5$; OH; $N:N\cdot C_6H_5$]

44 [1910], 21) unter Kühlung ein. Wurde von WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2815 in unreiner Form (vgl. hierzu ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 23, 24) erhalten, neben 4.6-Bis-benzolazo-resorcin, durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-resorcin in einer 4 Mol.-Gew. KOH enthaltenden Kalilauge. — Braune Nadeln (aus Benzol oder Alkohol + Chloroform). F: 254° (O., R.). Löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester; sehr wenig löslich in Äther und Alkohol (O., R., *Am.* **44** [1910], 11). Löst sich in alkoh. Lösungen von Ätzalkalien mit rotbrauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter (O., R., *Am.* **44** [1910], 11).

Diacetat $C_{28}H_{22}O_4N_6 = (C_6H_5\cdot N:N)_3C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tris-benzolazo-resorcin mit Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3211; *Am.* **44** [1910], 12). — Krystallisiert aus Alkohol oder aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol in goldgelben Nadeln, die bei 201° schmelzen; krystallisiert man die gelben Nadeln aus Essigester oder Äther um, so erhält man rote Pyramiden, die bei 203° schmelzen und durch Lösen in heißem Alkohol und vorsichtiges Abkühlen der gesättigten Lösung wieder in die gelbe Form übergehen (O., R., *Am.* **44** [1910], 12).

2.4.6 - Tris - o - toluolazo - resorcin $C_{27}H_{24}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von 3 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in natronalkalischer Lösung (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 31). Wurde von WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2825 in unreiner Form (vgl. hierzu ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 34) erhalten, neben 4.6-Bis-o-toluolazo-resorcin, durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-o-Toluolazo-resorcin in einer 4 Mol.-Gew. KOH enthaltenden Kalilauge. — Rotbraune Prismen (aus Benzol). F: 226°; löslich in Chloroform, Benzol, sehr wenig in Alkohol; löslich in alkoh. Kalilauge mit rotbrauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter (O., R.).

OH; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$; $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Diacetat $C_{31}H_{28}O_4N_6 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_3C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tris-o-toluolazo-resorcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 32). — Rotbraune Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F: 176°.

2.4.6 - Tris - p - toluolazo - resorcin $C_{27}H_{24}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von 3 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in natronalkalischer Lösung (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 26). — Wurde von WALLACH, B. FISCHER, *B.* **15**, 2825 in unreiner Form (vgl. hierzu ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 29) erhalten, neben 4.6-Bis-p-toluolazo-resorcin, durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin in einer 4 Mol.-Gew. KOH enthaltenden Kalilauge. — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 259°; löslich in Chloroform, Benzol, schwer löslich in Eisessig und Essigester, unlöslich in Alkohol; löslich in alkoh. Kalilauge mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (O., R.).

OH; $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$; $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Diacetat $C_{31}H_{28}O_4N_6 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_3C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Tris-p-toluolazo-resorcin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (ORNDORFF, RAY, *Am.* **44** [1910], 27). — Krystallisiert aus Essigester und Alkohol in gelben Nadeln, die bei 218° schmelzen. Beim Umkrystallisieren der gelben Nadeln aus heißer ätherischer Lösung werden rote Prismen erhalten, die durch Lösen in heißem Alkohol und vorsichtiges Abkühlen der gesättigten Lösung die gelbe Form zurückliefern.

3. ***Azoderivate des 1.4-Dioxy-benzols (Hydrochinons)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (Bd. VI, S. 836).

Benzolazohydrochinon, 2.5 - Dioxy - azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 1 Tl. 2-Oxy-5-benzoyloxy-azobenzol (S. 190) mit 20 Tln. eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser und fügt die konz. Lösung von 1 Tl. Ätzkali hinzu; sobald die anfänglich rote Farbe der Lösung in Blau übergegangen ist, verdünnt man mit ca. 4 Vol. Wasser, filtriert und fällt das Filtrat mit Salzsäure (WITT, JOHNSON, *B.* **26**, 1909). — Granatrote Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 145—148°. Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die beim Verdünnen erst weinrot, dann gelb wird.

OH; $\cdot N:N\cdot$; OH

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-hydrochinon, 4′-Nitro-2.5-dioxy-azo-benzol $C_{12}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem 4′-Nitro-2-oxy-5-benzoyloxy-azobenzol (S. 190) durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Kälte (W., J., *B.* **26**, 1910). — Schwarze diamantglänzende Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 185—190°.

OH; $O_2N\cdot$; $\cdot N:N\cdot$; OH

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Ziemlich schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in Alkali mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die beim Verdünnen erst indigoblau, dann rot wird.

2-Benzolazo-hydrochinon-4-benzoat, 2-Oxy-5-[benzoyl-oxy]-azobenzol $C_{19}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von Hydrochinonmonobenzoat (Bd. IX, S. 132) in 20—25 Tln. Alkohol mit einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid und fügt darauf eine 25%ige Sodalösung bis zum beginnenden Farbenumschlag hinzu (W., J., *B.* **26**, 1909). — Orangerote Nadeln oder Tafeln (aus Methylalkohol oder wäßr. Aceton). F: 110—112°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die beim Verdünnen erst weinrot, dann gelb wird.

OH; $\cdot N:N\cdot$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-hydrochinon-4-benzoat, 4'-Nitro-2-oxy-5-benzoyloxy-azobenzol $C_{19}H_{13}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Hydrochinonmonobenzoat (W., J., *B.* **26**, 1910). — Braunrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 195—197°. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die beim Verdünnen indigoblau, dann rot wird.

$O_2N\cdot$; OH; $\cdot N:N\cdot$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

p-Toluolazohydrochinon, 2'.5'-Dioxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Oxy-5'-benzoyloxy-4-methyl-azobenzol (s. u.) durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Kälte (W., J., *B.* **26**, 1910). — Grünlichschwarze, in durchfallendem Licht rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168—170,5°.

$CH_3\cdot$; OH; $\cdot N:N\cdot$; OH

2-p-Toluolazo-hydrochinon-4-benzoat, 2'-Oxy-5'-benzoyloxy-4-methyl-azobenzol $C_{20}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit Hydrochinonmonobenzoat (Bd. IX, S. 132) analog der Bildung des 2-Oxy-5-benzoyloxy-azobenzols (s. o.) (W., J., *B.* **26**, 1910). — Orangegelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 113—115,5°.

$CH_3\cdot$; OH; $\cdot N:N\cdot$; $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzol $C_{16}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine alkoholische, mit einigen Tropfen alkoh. Ammoniak versetzte Lösung von Nitrohydrochinon-dimethyläther (Bd. VI, S. 857) oder beim Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von 1 Tl. Nitrohydrochinon-dimethyläther in 8 Tln. starkem Alkohol und 1 Tl. Ätzkali; man verdunstet den Alkohol, fügt zum Rückstand Wasser und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit sehr verd. Alkohol ausgekocht, um unveränderten Nitrohydrochinon-dimethyläther zu entfernen und dann mit verd. Salzsäure erwärmt, wodurch beigemengtes 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 614) gelöst wird (Baessler, *B.* **17**, 2124). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Anilin, schwerer in Ligroin. Löst sich in konz. Salzsäure mit blauer Farbe; in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich, die bei längerem Stehen erst blau, dann grün wird.

$O\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$; $\cdot N:N\cdot$; $O\cdot CH_3$; $O\cdot CH_3$

x.x-Dibrom-2.5.2'.5'-tetramethoxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_4N_2Br_2 = C_{12}H_4N_2Br_2(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Versetzen einer erwärmten Lösung von 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-azobenzol (s. o.) in absol. Alkohol mit einer konz. Lösung von Brom in Alkohol (Baessler, *B.* **17**, 2125). — Rote krystallinische Masse. F: 220°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe.

2.5.2'.5'-Tetraäthoxy-azobenzol $C_{20}H_{26}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1 Tl. Nitrohydrochinondiäthyläther (Bd. VI, S. 857) und 1 Tl. Ätzkali in 8 Tln. 90%igem Alkohol mit Zinkstaub, neben der entsprechenden, nicht näher beschriebenen Hydrazoverbindung, die an der Luft rasch in die Azoverbindung übergeht (Nietzki, *A.* **215**, 147). — Rote Blätter (aus Alkohol durch Wasser). F: 128°. Destilliert teilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe.

$O\cdot C_2H_5$; $O\cdot C_2H_5$; $\cdot N:N\cdot$; $O\cdot C_2H_5$; $O\cdot C_2H_5$

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[azo-hydrochinon] $C_{26}H_{22}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Dibenzoat (s. u.) durch Verseifung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge in der Kälte (Witt, Johnson, *B.* **26**, 1909, 1911). — Braunschwarzer Niederschlag. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen blau wird und schließlich eine braune Fällung liefert.

OH; CH_3; CH_3; HO; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot N:N\cdot$; HO; OH

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo-2⟩-hydrochinon-4-benzoat] $C_{40}H_{30}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt Hydrochinon-monobenzoat (Bd. IX, S. 132), gelöst in 20—25 Tln. Alkohol, mit einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von beiderseits diazotiertem o-Tolidin und fügt darauf eine 25%ige Sodalösung bis zum beginnenden Farbenumschlag hinzu (W., J., *B.* **26**, 1909, 1911). — Granatrote Kryställchen (aus siedendem Toluol). Verhält sich zu konz. Schwefelsäure wie die vorhergehende Verbindung.

OH CH3 CH3 OH
·N:N· ·N:N·
$C_6H_5\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CO\cdot C_6H_5$

x.x-Dibrom-2.5.2'.5'-tetramethoxy-azobenzol $C_{16}H_{16}O_4N_2Br_2 = C_{12}H_4N_2Br_2(O\cdot CH_3)_4$ s. S. 190.

2. Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. *Azoderivat des 2.4-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 872).

3.5-Bis-benzolazo-2.4-dioxy-toluol, Bis-benzolazo-kresorcin $C_{19}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch ½-stdg. Digerieren von 1 Mol.-Gew. Kresorcin (Bd. VI, S. 872) und 2,5 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (LUTHER, *Ar.* **244**, 566). — Scharlachrote Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 211—212°.

CH3
·OH
$C_6H_5\cdot N:N\cdot$ $\cdot N:N\cdot C_6H_5$
OH

2. *Azoderivate des 3.4-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 878).

5-Benzolazo-4-oxy-3-methoxy-toluol, Benzol-azo-kreosol, 6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer natronalkalischen Lösung von Kreosol (Bd. VI, S. 878) in Benzoldiazoniumchloridlösung (AUWERS, *A.* **365**, 291, 298). — Rote Blättchen (aus Methylalkohol). F: 112°. Leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Petroläther.

CH3
·N:N·
HO O·CH3

5-Benzolazo-3-methoxy-4-acetoxy-toluol, Benzol-azo-kreosol-acetat, 5-Methoxy-6-acetoxy-3-methyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt gleiche Teile 6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-azobenzol (s. o.), Essigsäureanhydrid und entwässertes Natriumacetat 2 Stdn. zu gelindem Sieden (AU., *A.* **365**, 292, 298). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung 5-Methoxy-6-acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 614).

CH3
·N:N·
$CH_3\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CH_3$

3. *Azoderivate des 3.5-Dioxy-toluols* $C_7H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 882).

2(?)-Benzolazo-3.5-dioxy-toluol, Benzol-azo-orcin, 4.6-Dioxy-2-methyl-azobenzol(?) $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von Orcin (Bd. VI, S. 882) und Benzoldiazoniumnitrat (TYPKE, *B.* **10**, 1579). — Krystallisiert beim langsamen Verdunsten aus einer Lösung in Essigester und Eisessig in dunkelroten Nadeln. F: 183°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig; löslich in Alkalien. Wird durch wiederholte Behandlung mit Brom in eine bei 183° schmelzende Verbindung $C_{13}H_{10}O_2N_2Br_2$ übergeführt.

CH3
·N:N· ·OH (?)
OH

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2(?)⟩-[3.5-dioxy-toluol], p-Brom-benzol-azo-orcin, 4'-Brom-4.6-dioxy-2-methyl-azobenzol(?) $C_{13}H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Brom-benzol-diazoniumsulfat-(1) mit Orcin (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1020). — Hellrote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 212—213°.

CH3
Br· ·N:N· ·OH (?)
OH

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 2(?)⟩-[3.5-dioxy-toluol], 2.4.6-Tribrom-benzol-azo-orcin, 2'.4'.6'-Tribrom-4.6-dioxy-2-methyl-azobenzol(?) $C_{13}H_9O_2N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumsulfat-(1) mit Orcin (O., E., *Soc.* **93**, 1019). — Rotes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 199—200°.

Br CH3
Br· ·N:N· ·OH (?)
Br OH

2(?)-o-Toluolazo-3.5-dioxy-toluol, o-Toluol-azo-orcin, 4.6-Dioxy-2.2'-dimethyl-azobenzol(?) $C_{14}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von 45 g Kaliumnitrit in 3 l Wasser und 30 g salpetersaurem o-Toluidin + 30 g Orcin in 1½ l Wasser (SCICHILONE, *G.* **12**, 223). — Rotbraune Krystalle. F: 203—206°. Zersetzt sich beim Behandeln mit siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

CH3 CH3
·N:N· ·OH (?)
OH

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3.5-Dibrom-toluol]-⟨4 azo 2(?)⟩-[3.5-dioxy-toluol], 2'.6'-Dibrom-4.6-dioxy-2.4'-dimethyl-azobenzol (?) $C_{14}H_{12}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 3.5-Dibrom-toluol-diazoniumsulfat-(4) mit Orcin (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1020). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig + Essigsäureanhydrid). F: 179—180°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol.

Formel: $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)(OH) \cdot OH$ (?)

[5-Brom-m-xylol]-⟨4 azo 2(?)⟩-[3.5-dioxy-toluol], 6-Brom-4'.6'-dioxy-2.4.2'-trimethyl-azobenzol (?) $C_{15}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 5-Brom-m-xylol-diazoniumsulfat-(4) mit Orcin (O., E., *Soc.* **93**, 1020). — Hellrote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 192—194°.

[6-Brom-pseudocumol]-⟨5 azo 2(?)⟩-[3.5-dioxy-toluol], 6-Brom-4'.6'-dioxy-2.4.5.2'-tetramethyl-azobenzol (?) $C_{16}H_{17}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 6-Brom-pseudocumol-diazoniumsulfat-(5) mit Orcin (O., E., *Soc.* **93**, 1020). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (Zers.).

2.4-oder 2.6-Bis-benzolazo-3.5-dioxy-toluol, Bis-benzolazo-orcin $C_{19}H_{16}O_2N_4$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Orcin und $2^1/_2$ Mol.-Gew. Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) in Alkohol (SIMON, *A.* **329**, 304). — Rote Nadeln (aus heißem Alkohol oder Eisessig). F: 229—230° (Zers.).

4. ***Azoderivat des 2.1¹-Dioxy-toluols (2-Oxy-benzylalkohols)*** $C_7H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 891).

5-Benzolazo-2-oxy-benzylalkohol, Benzol-azo-saligenin, 4-Oxy-3-oxymethyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Saligenin (Bd. VI, S. 891), gelöst in Natronlauge (TUMMELEY, *A.* **251**, 184). — Bronzefarbene Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 143—144°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

3. Azoderivat des 3.5-Dioxy-o-xylols $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VI, S. 908).

4.6-Bis-benzolazo-3.5-dioxy-o-xylol $C_{20}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dioxy-o-xylol und Diazoaminobenzol in Alkohol (SIMON, *A.* **329**, 307). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (Zers.). Krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol Essigsäure.

4. Azoderivat des 3.4-Dioxy-1-propyl-benzols $C_9H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 920).

5-Benzolazo-1².1³-dibrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol, Benzol-azo-eugenoldibromid, 6-Oxy-5-methoxy-3-[β.γ-dibrom-propyl]-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol (S. 194) in Chloroform mit 1 Mol.-Gew. Brom (ODDO, PUXEDDU, *G.* **35** I, 64). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 98°.

5. Azoderivat des 2.3- oder des 2.6-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$.

[3.4-Dioxy-2-methyl-5-isopropyl-benzolazo]-ameisensäure-amid oder [4.6-Dioxy-5-methyl-2-isopropyl-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_{11}H_{15}O_3N_3$, Formel I oder II, ist

I. $HO \cdot C_6H(OH)(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ II. $HO \cdot C_6H(OH)(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$

desmotrop mit 3-Oxy-thymochinon-monosemicarbazon $O:C_6H(OH)(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. VIII, S. 285.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

b) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. *Azoderivate des 3.4-Dioxy-1-propenyl-benzols* $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 955).

5-Benzolazo-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, Benzol-azo-isoeugenol, 6-Oxy-5-methoxy-3-propenyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine Lösung von Isoeugenol (Bd. VI, S. 955) in Natronlauge (Borsche, Streitberger, *B.* **37**, 4135; Puxeddu, *R. A. L.* [5] **15 II**, 131). — Braunes amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (P.). Leicht löslich in Essigsäure und anderen organischen Solvenzien (P.); löslich in verd. Natronlauge (B., St.), unlöslich in konz. Alkalien und verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (P.). Gibt in äther. Lösung mit Eisenchlorid eine Braunfärbung (P.).

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol], o-Nitro-benzol-azo-isoeugenol, 2′-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-propenyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von salzsaurem 2-Nitro-anilin und Kupplung des Diazoniumsalzes mit Isoeugenol in alkal. Lösung (Puxeddu, *R. A. L.* [5] **15 II**, 135). — Amorphes rotbraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in organischen Solvenzien; löslich in verd. Alkalien.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol], p-Nitro-benzol-azo-isoeugenol, 4′-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-propenyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Nitro-anilin und Kuppeln mit Isoeugenol in alkal. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **15 II**, 136). — Amorphes rotbraunes Pulver.

5-o-Toluolazo-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, o-Toluol-azo-isoeugenol, 6′-Oxy-5′-methoxy-2-methyl-3′-propenyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von o-Toluidin und Kuppeln mit Isoeugenol in alkal. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **15 II**, 133). — Rotbraunes amorphes Pulver. Bräunt sich bei 62° und zersetzt sich dann langsam, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Ligroin, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, sonst leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien; löslich in verd. Alkalien; gibt mit Eisenchlorid in äther. Lösung eine Braunfärbung.

5-m-Toluolazo-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, m-Toluol-azo-isoeugenol, 6′-Oxy-5′-methoxy-3-methyl-3′-propenyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von m-Toluidin und Kupplung mit Isoeugenol in alkal. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **15 II**, 133). — Amorphes rotes Pulver. Bräunt sich bei 60° und zersetzt sich gegen 100°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff, sonst leicht löslich in organischen Solvenzien; schwer löslich in kalten verdünnten Alkalien, leichter in warmen, unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

5-α-Naphthalinazo-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, α-Naphthalin-azo-isoeugenol $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von α-Naphthylamin und Kuppeln des Diazoniumsalzes mit Isoeugenol in alkal. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **15 II**, 135). — Amorphes rotbraunes Pulver (aus Isoamylalkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

5-β-Naphthalinazo-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol, β-Naphthalin-azo-isoeugenol $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von β-Naphthylamin und Kuppeln mit Isoeugenol in alkal. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **15 II**, 134). — Amorphes rotes bis braunes Pulver (aus Isoamylalkohol). Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in organischen Solvenzien; unlöslich in verd. Säuren, sehr wenig löslich in verd. Alkalien.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. ***Azoderivate des 3.4-Dioxy-1-allyl-benzols*** $C_9H_{10}O_2 = CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VI, S. 961).

5-Benzolazo-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, Benzol-azo-eugenol, 6-Oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung in eine stark verdünnte eisgekühlte alkalische Eugenollösung (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4135; ODDO, PUXEDDU, *G.* **35** I, 62; AUWERS, *B.* **41**, 410). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76° (O., P., *G.* **35** I, 64), 76—77° (B., ST.). Krystallisiert aus stark verd. alkoh. Lösung in gelben Blättchen (Hydrat?), die bei 79—80° schmelzen und bei 1-stdg. Erhitzen auf 60° in die dunkelrote Form übergehen (O., P., *G.* **35** I, 64). Benzolazoeugenol ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigsäure, unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Ligroin; unlöslich in Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure unter Rotbraunfärbung (O., P., *G.* **35** I, 64); löslich in verd. Alkalien mit blaustichig roter Farbe (B., ST.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Zink und Essigsäure Anilin und Aminoeugenol (Bd. XIII, S. 803) (O., P., *G.* **35** I, 64, 74). Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen von Benzolazoeugenol mit Phenylhydrazin auf 110° (O., P., *G.* **35** II, 601; *B.* **38**, 2753). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Brom in Chloroform Benzol-azo-eugenoldibromid (S. 192) (O., P., *G.* **35** I, 64).

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], p-Chlor-benzol-azo-eugenol, 4'-Chlor-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und Eugenol in alkal. Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 43). — Rote prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°.

[2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], o.p-Dichlor-benzol-azo-eugenol, 2'.4'-Dichlor-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dichloranilin und Eugenol in alkal. Lösung (O., P., *G.* **36** II, 47). — Rote Krystalle. Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 130°.

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], m-Brom-benzol-azo-eugenol, 3'-Brom-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-anilin und Eugenol in alkal. Lösung (O., P., *G.* **35** I, 69). — Dunkelrotes krystallinisches Pulver (aus Alkohol oder Ligroin). Schmilzt bei 100° und zersetzt sich bei etwas höherer Temperatur (O., P., *G.* **35** I, 70; vgl. auch *G.* **36** II, 41). Löslich in allen organischen Solvenzien; löslich in warmen verdünnten Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe (O., P., *G.* **35** I, 70).

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], p-Brom-benzol-azo-eugenol, 4'-Brom-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-anilin und Eugenol in alkal. Lösung (O., P., *G.* **36** II, 45). — Dunkelrote Krystalle. F: 123—124°.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], o-Nitro-benzol-azo-eugenol, 2'-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und Eugenol in alkal. Lösung (O., P., *G.* **36** II, 37). — Braune Schuppen oder prismenförmige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], m-Nitro-benzol-azo-eugenol, 3'-Nitro-6-oxy-5-methoxy-3-allyl-azobenzol $C_{16}H_{15}O_4N_3$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 3-Nitro-anilin mit Eugenol in alkal. Lösung (O., P., *G.* **36** II, 39). — Hellrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106—107°.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol], p-Brom-benzol-azo-eugenol-methyläther, 4'-Brom-5.6-dimethoxy-3-allyl-azobenzol $C_{17}H_{17}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt eine Lösung von 2 g p-Brom-benzol-azo-eugenol (s. o.) in etwa 50 ccm absol. Methylalkohol mit einer Lösung von 1 g Natrium in absol. Methylalkohol und etwas überschüssigem Dimethylsulfat etwa 1 Stde. im Wasserbade (COLOMBANO, *R. A. L.* [5] **16** II, 463; *G.* **37** II, 478). — Hellgelbe Kryställchen (aus Benzol). F: 92—94°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol], p-Chlor-benzol-azo-eugenol-äthyläther, 4'-Chlor-5-methoxy-6-äthoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{19}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen von p-Chlor-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung und Äthyljodid (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 44). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Löslich in organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser und verd. Alkalien.

$CH_2\cdot CH:CH_2$
Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$C_2H_5\cdot O\ O\cdot CH_3$

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol], m-Brom-benzol-azo-eugenol-äthyläther, 3'-Brom-5-methoxy-6-äthoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{19}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von m-Brom-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (O., P., *G.* **36** II, 42). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 100—101°. Löslich in organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure.

Br $CH_2\cdot CH:CH_2$
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$C_2H_5\cdot O\ O\cdot CH_3$

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol], p-Brom-benzol-azo-eugenol-äthyläther, 4'-Brom-5-methoxy-6-äthoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{19}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 5 g p-Brom-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit 6 g Äthyljodid und der äquimolekularen Menge Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung (AUWERS, *B.* **41**, 413). — Hellrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Äthylalkohol. Bleibt beim Kochen mit verd. Natronlauge unverändert.

$CH_2\cdot CH:CH_2$
Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$C_2H_5\cdot O\ O\cdot CH_3$

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol], o-Nitro-benzol-azo-eugenol-äthyläther, 2'-Nitro-5-methoxy-6-äthoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{19}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von o-Nitro-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Äthyljodid und absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 38). — Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 72—73°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser.

NO_2 $CH_2\cdot CH:CH_2$
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$C_2H_5\cdot O\ O\cdot CH_3$

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol], m-Nitro-benzol-azo-eugenol-äthyläther, 3'-Nitro-5-methoxy-6-äthoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{19}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von m-Nitro-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Äthyljodid und absol.-alkoholischer Natriumäthylatlösung (O., P., *G.* **36** II, 40). — Orangerote Schuppen (aus Alkohol). F: 86°. Löslich in organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser und verd. Säuren.

O_2N $CH_2\cdot CH:CH_2$
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$C_2H_5\cdot O\ O\cdot CH_3$

5-Benzolazo-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, Benzol-azo-eugenol-acetat, 5-Methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei etwa 15-stdg. Kochen von Benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **35** I, 67). — Nadelförmige orangerote Krystalle (aus Ligroin). F: 65° (O., P., *G.* **35** I, 67), 70—73° (AUWERS, *B.* **41**, 412). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser (O., P., *G.* **35** I, 67). — Gibt bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung 5-Methoxy-6-acetoxy-3-allyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 614) (AU., *B.* **41**, 412). Liefert bei 48-stdg. Erhitzen mit Zink und Essigsäure in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade Acetanilid (Bd. XII, S. 237) und Amino-eugenol (Bd. XIII, S. 803) (O., P., *G.* **35** I, 68). Letzteres bildet sich auch beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 120° (O., P., *G.* **36** II, 20).

$CH_2\cdot CH:CH_2$
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$CH_3\cdot CO\cdot O\ O\cdot CH_3$

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], p-Chlor-benzol-azo-eugenol-acetat, 4'-Chlor-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{17}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von p-Chlor-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 44). — Gelbrote Nädelchen (aus wäßr. Alkohol). F: 113° (O., P.). — Durch vorsichtige Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung entsteht 4'-Chlor-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 615) (AUWERS, *B.* **41**, 413).

$CH_2\cdot CH:CH_2$
Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$CH_3\cdot CO\cdot O\ O\cdot CH_3$

[2.4-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], o.p-Dichlor-benzol-azo-eugenol-acetat, 2'.4'-Dichlor-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{16}O_3N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehr-

Cl $CH_2\cdot CH:CH_2$
Cl·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
$CH_3\cdot CO\cdot O\ O\cdot CH_3$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

stündiges Kochen von o.p-Dichlor-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 47; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Rotbraune Nadeln. F: 156° (O., P.).

[3-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], m-Brom-benzol-azo-eugenol-acetat, 3'-Brom-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{17}O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von m-Brom-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Essigsäureanhydrid (ODDO, PUXEDDU, *G.* **35** I, 71; vgl. AUWERS, *B.* 41, 410). — Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 92—93°; löslich in den üblichen organischen Solvenzien (O., P.).

Br; $CH_2\cdot CH:CH_2$; $\cdot N:N\cdot$; $CH_3\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CH_3$

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], p-Brom-benzol-azo-eugenol-acetat, 4'-Brom-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{17}O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von p-Brom-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 46; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Orangefarbige Krystalle. F: 123° (O., P.; AU.).

$CH_2\cdot CH:CH_2$; $Br\cdot$ $\cdot N:N\cdot$; $CH_3\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CH_3$

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], o-Nitro-benzol-azo-eugenol-acetat, 2'-Nitro-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{17}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von o-Nitro-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 38; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Tiefrote Nädelchen. F: 124° (O., P.).

NO_2; $CH_2\cdot CH:CH_2$; $\cdot N:N\cdot$; $CH_3\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CH_3$

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], m-Nitro-benzol-azo-eugenol-acetat, 3'-Nitro-5-methoxy-6-acetoxy-3-allyl-azobenzol $C_{18}H_{17}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von m-Nitro-benzol-azo-eugenol (S. 194) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 40; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Orangerote Krystalle. F: 112°; löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (O., P.).

O_2N; $CH_2\cdot CH:CH_2$; $\cdot N:N\cdot$; $CH_3\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CH_3$

5-o-Toluolazo-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, o-Toluol-azo-eugenol, 6'-Oxy-5'-methoxy-2-methyl-3'-allyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *Darst.* Man diazotiert 21,4 g o-Toluidin in 50 ccm rauchender Salzsäure und etwa 100 ccm Wasser unter Kühlung und Rühren mit 100 ccm einer 20%igen Natriumnitritlösung und gießt diese Lösung vorsichtig in ein Gemisch von 33 g Eugenol, 300 ccm Wasser und 90 ccm 20%iger Natronlauge (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 26). — Rote prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin, Aceton, unlöslich in Wasser. Beim Eingießen der alkoh. Lösung in viel Wasser entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Trocknen, besonders beim Erwärmen auf 70° rot wird. Gibt in Äther oder Benzol mit etwas Eisenchlorid eine tiefe Blaufärbung. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Zink und Essigsäure oder mit Phenylhydrazin Aminoeugenol (Bd. XIII, S. 803).

CH_3; $CH_2\cdot CH:CH_2$; $\cdot N:N\cdot$; HO $O\cdot CH_3$

5-o-Toluolazo-3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, o-Toluol-azo-eugenol-äthyläther, 5'-Methoxy-6'-äthoxy-2-methyl-3'-allyl-azobenzol $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von o-Toluol-azo-eugenol mit Natriumäthylat und überschüssigem Äthyljodid (AUWERS, *B.* **41**, 414). — Rotes Öl. Liefert beim Kochen mit Zink und Eisessig den nicht näher beschriebenen Aminoeugenoläthyläther.

CH_3; $CH_2\cdot CH:CH_2$; $\cdot N:N\cdot$; $C_2H_5\cdot O$ $O\cdot CH_3$

5-o-Toluolazo-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, o-Toluol-azo-eugenol-acetat, 5'-Methoxy-6'-acetoxy-2-methyl-3'-allyl-azobenzol $C_{19}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von o-Toluol-azo-eugenol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 29; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Schwachrote prismatische Nädelchen (aus Alkohol). F: 72—73°; löslich in organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser (O., P.). Wird beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Phenylhydrazin bei 110—120° zu Aminoeugenol (Bd. XIII, S. 803) reduziert (O., P.).

CH_3; $CH_2\cdot CH:CH_2$; $\cdot N:N\cdot$; $CH_3\cdot CO\cdot O$ $O\cdot CH_3$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5-m-Toluolazo-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, m-Toluol-azo-eugenol, 6′-Oxy-5′-methoxy-3-methyl-3′-allyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem m-Toluidin mit Eugenol in alkal. Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 30). — Dunkelrote Schuppen. F: 79—80°.

CH_3 $CH_2·CH:CH_2$
C_6H_4·N:N·C_6H_2
HO O·CH_3

5-m-Toluolazo-3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, m-Toluol-azo-eugenol-äthyläther, 5′-Methoxy-6′-äthoxy-3-methyl-3′-allyl-azobenzol $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von m-Toluol-azo-eugenol mit Natriumäthylat und Äthyljodid in absolut-alkoholischer Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 31). — Prismatische Kryställchen. F: 55°. Unlöslich in verd. Säuren.

CH_3 $CH_2·CH:CH_2$
C_6H_4·N:N·C_6H_2
C_2H_5·O O·CH_3

5-m-Toluolazo-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, m-Toluol-azo-eugenol-acetat, 5′-Methoxy-6′-acetoxy-3-methyl-3′-allyl-azobenzol $C_{19}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von m-Toluol-azo-eugenol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 31; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Orangerote Krystalle. F: 81° (O., P.).

CH_3 $CH_2·CH:CH_2$
C_6H_4·N:N·C_6H_2
CH_3·CO·O O·CH_3

5-p-Toluolazo-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, p-Toluol-azo-eugenol, 6-Oxy-5-methoxy-4′-methyl-3-allyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem p-Toluidin mit Eugenol in alkal. Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 32). — Dunkelrote Nädelchen. F: 102—103°.

$CH_2·CH:CH_2$
CH_3·C_6H_4·N:N·C_6H_2
HO O·CH_3

5-p-Toluolazo-3-methoxy-4-äthoxy-1-allyl-benzol, p-Toluol-azo-eugenol-äthyläther, 5-Methoxy-6-äthoxy-4′-methyl-3-allyl-azobenzol $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 10-stdg. Kochen von p-Toluol-azo-eugenol mit Natriumäthylat und überschüssigem Äthyljodid in absolut-alkoholischer Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 33). — Rote Prismen (aus verd. Alkohol). F: 55° (O., P.; AUWERS, *B.* **41**, 412). Zersetzt sich noch nicht bei 140° (O., P.). Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser (O., P.). Wird durch Kochen mit 0,5%iger wäßriger oder alkoholischer Natronlauge nicht zersetzt (AU., *B.* **41**, 412).

$CH_2·CH:CH_2$
CH_3·C_6H_4·N:N·C_6H_2
C_2H_5·O O·CH_3

5-p-Toluolazo-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, p-Toluol-azo-eugenol-acetat, 5-Methoxy-6-acetoxy-4′-methyl-3-allyl-azobenzol $C_{19}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von p-Toluol-azo-eugenol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 33). — Rote Nadeln mit gelbem Reflex. F: 110° bis 112° (O., P.). Gibt bei vorsichtiger Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer oder ätherischer Lösung 5-Methoxy-6-acetoxy-4′-methyl-3-allyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 615) (AUWERS, *B.* **41**, 413).

$CH_2·CH:CH_2$
CH_3·C_6H_4·N:N·C_6H_2
CH_3·CO·O O·CH_3

m-Xylol-⟨4 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], asymm.-m-Xylol-azo-eugenol, 6′-Oxy-5′-methoxy-2.4-dimethyl-3′-allyl-azobenzol $C_{18}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem asymm. m-Xylidin und Eugenol in alkal. Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 34). — Rote prismatische Nadeln. F: 108°.

CH_3 $CH_2·CH:CH_2$
CH_3·C_6H_3·N:N·C_6H_2
HO O·CH_3

m-Xylol-⟨4 azo 5⟩-[3.4-dimethoxy-1-allyl-benzol], asymm.-m-Xylol-azo-eugenol-methyläther, 5′.6′-Dimethoxy-2.4-dimethyl-3′-allyl-azobenzol $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von asymm.-m-Xylol-azo-eugenol mit Dimethylsulfat und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (COLOMBANO, *R. A. L.* [5] **16** II, 463; *G.* **37** II, 479). — Ziegelrote Kryställchen. F: 56°.

CH_3 $CH_2·CH:CH_2$
CH_3·C_6H_3·N:N·C_6H_2
CH_3·O O·CH_3

m-Xylol-⟨4 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], asymm.-m-Xylol-azo-eugenol-acetat, 5′-Methoxy-6′-acetoxy-2.4-dimethyl-3′-allyl-azobenzol $C_{20}H_{22}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von asymm.-m-Xylol-azo-eugenol mit Essigsäureanhydrid

CH_3 $CH_2·CH:CH_2$
CH_3·C_6H_3·N:N·C_6H_2
CH_3·CO·O O·CH_3

und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 35; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Orangerote prismatische Nädelchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 104—105°; löslich in organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser und kalten Alkalien (O., P.).

p-Xylol-⟨2 azo 5⟩-[4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol], p-Xylol-azo-eugenol, 6′-Oxy-5′-methoxy-2.5-dimethyl-3′-allyl-azobenzol $C_{18}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem p-Xylidin mit Eugenol in alkal. Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 36). — Rotbraune Nadeln. F: 97°.

p-Xylol-⟨2 azo 5⟩-[3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol], p-Xylol-azo-eugenol-acetat, 5′-Methoxy-6′-acetoxy-2.5-dimethyl-3′-allyl-azobenzol $C_{20}H_{22}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von p-Xylol-azo-eugenol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (ODDO, PUXEDDU, *G.* **36** II, 36; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Orangerote Krystalle. F: 88° (O., P.).

5-β-Naphthalinazo-4-oxy-3-methoxy-1-allyl-benzol, β-Naphthalin-azo-eugenol $C_{20}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem β-Naphthylamin mit Eugenol in alkal. Lösung (ODDO, PUXEDDU, *G.* **35** I, 71). — Fast schwarze Nadeln (aus Alkohol), die gepulvert ziegelrot sind. F: 102°; löslich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien; unlöslich in verd. Säuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Färbung (O., P., *G.* **35** I, 72). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure Aminoeugenol (Bd. XIII, S. 803) (O., P., *G.* **35** I, 72). — $NaC_{20}H_{17}O_2N_2$. Roter krystallinischer Niederschlag. F: 233° (Zers.) (O., P., *G.* **35** I, 73; **36** II, 26).

5-β-Naphthalinazo-3-methoxy-4-acetoxy-1-allyl-benzol, β-Naphthalin-azo-eugenol-acetat $C_{22}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von β-Naphthalin-azo-eugenol mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (ODDO, PUXEDDU, *G.* **35** I, 73; vgl. AUWERS, *B.* **41**, 410). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 108°; löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin (O., P.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Zink und Essigsäure Aminoeugenol (Bd. XIII, S. 803) und β-Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1284) (O., P.).

c) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2$.

1. *Azoderivate des 1.2-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH_2)_2$ (Bd. VI, S. 975).

4-Benzolazo-1.2-dioxy-naphthalin, Benzol-azo-β-naphthohydrochinon $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Dioxy-naphthalin mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (WITT, D. R. P. 49979; *Frdl.* **2**, 333) oder in alkoh. Lösung (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 82). Beim Eintragen von 1 Tl. Phenylhydrazin, gelöst in 20 Tln. 50%iger Essigsäure, in die heiße Lösung von 1 Tl. 2.3-Oxido-1.4-dioxo-naphthalintetrahydrid $C_6H_4\langle{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}\rangle O$ (Syst. No. 2480) in der 10-fachen Menge Eisessig (Z., WIE., *A.* **286**, 81). — Rotes amorphes Pulver (aus Benzol). Schmilzt unter Aufschäumen bei 214°; schwer löslich in Eisessig, viel leichter in heißem Benzol, heißem Alkohol und Chloroform (Z., WIE.). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft zu 4-Benzolazo-naphthochinon-(1.2) (S. 213) (Z., WIE.). Zerfällt beim Behandeln mit Zinkstaub + Essigsäure in Anilin und 4-Amino-1.2-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 803), das durch Oxydation sofort in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) übergeht (Z., WIE.). — $C_{16}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Cantharidengrüne Nadeln. Wird durch Alkohol, weniger leicht durch Wasser zersetzt (Z., WIE.).

Monoacetat $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Benzolazo-1.2-dioxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 83; vgl. AUWERS, *B.* **40**, 2155). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 133° (Z., W.). Leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Eisessig (Z., W.). Wird durch Erhitzen mit wäßr. Alkalien oder durch Behandeln mit Salzsäure verseift (Z., W.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Diacetat $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 4-Benzolazo-1.2-dioxy-naphthalin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 83; vgl. AUWERS, *B.* **40**, 2155). — Orangefarbene Blätter (aus Alkohol). F: 153°; leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol, Eisessig (Z., W.). — Gibt bei gelindem Erhitzen mit Zinkstaub und etwas verd. Essigsäure in alkoh. Lösung 4-Phenylhydrazino-1.2-diacetoxy-naphthalin (Bd. XV, S. 615) (Z., W.). Wird durch Erhitzen mit Alkali oder Salzsäure verseift (Z., W.).

[4-Oxy-3-methoxy-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-amid $C_{12}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-semicarbazon-(4) $O:C_{10}H_5(O\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Bd. VIII, S. 304.

OH; $\cdot O\cdot CH_3$; $N:N\cdot CO\cdot NH_2$

2. *Azoderivate des 1.3-Dioxy-naphthalins* $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH_2)_2$ (Bd. VI, S. 978).

4-Benzolazo-1.3-dioxy-naphthalin, 4-Benzolazo-naphthoresorcin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, Formel I. Von ZINCKE, THELEN, *B.* **17**, 1810 und ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 67, 86 als 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-phenylhydrazon-(1) (Formel II) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von 8 Tln. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 300) in 250 Tln. Alkohol mit einer Lösung von 5 Tln. Phenylhydrazin in 20 Tln. Alkohol und 80 Tln. Wasser (ZINCKE, THELEN, *B.* **17**, 1810; v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 3165); man reinigt die Verbindung durch Überführung in das Natriumsalz (Z., TH., *B.* **17**, 1810). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). Schmilzt bei 218—220° (v. K.), sintert bei 228° und schmilzt bei 230° unter heftigem Aufschäumen (Z., TH., *B.* **17**, 1810). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und heißer Essigsäure (Z., TH., *B.* **17**, 1810). — Gibt in Schwefelkohlenstofflösung mit 1 Mol.-Gew. Brom x-Brom-[4-benzolazo-1.3-dioxy-naphthalin] (s. u.) (Z., TH., *B.* **17**, 1813). Liefert bei Behandlung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und verd. Salzsäure 2.4-Dioxo-3-oximino-1-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. XV, S. 184) (v. K.). Gibt beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure (4:1) den Monoäthyläther (s. u.) (Z., TH., *B.* **17**, 1812). Liefert beim Erwärmen mit Acetaldehyd und Alkohol auf 100° 2.2'-Äthyliden-bis-[4-benzolazo-naphthoresorcin] (S. 207) (Z., TH., *B.* **21**, 2205). Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natronlauge unter Bildung von 2.4-Bis-benzolazo-naphthoresorcin (S. 200) (v. K.). — Salze: Z., TH., *B.* **17**, 1811. Natriumsalz. Rotes Krystallpulver. Schwer löslich in verd. Natronlauge. — Silbersalz. Rotbrauner amorpher Niederschlag. — $Ca(C_{16}H_{11}O_2N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbrote Nädelchen (aus viel Wasser). — $Ba(C_{16}H_{11}O_2N_2)_2 + 10H_2O$. Gelbbraune goldglänzende Blätter oder rote Nadeln (aus viel heißem Wasser). Löst sich nach dem Trocknen nicht mehr in absol. Alkohol.

I. OH; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_5$ II. O; $\cdot OH$; $N\cdot NH\cdot C_6H_5$

x-Brom-[4-benzolazo-1.3-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{11}O_2N_2Br$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine Lösung von 4-Benzolazo-naphthoresorcin in Schwefelkohlenstoff (ZINCKE, THELEN, *B.* **17**, 1813). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 196—198° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Alkohol, viel leichter in heißem Eisessig.

4-Benzolazo-3 oder 1-oxy-1 oder 3-methoxy-naphthalin, 4-Benzolazo-naphthoresorcin-monomethyläther $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Benzolazo-naphthoresorcin beim Erhitzen mit Methylalkohol und Methyljodid oder mit Methylalkohol und Schwefelsäure (ZINCKE, THELEN, *B.* **17**, 1812). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 174—175°.

4-Benzolazo-3 oder 1-oxy-1 oder 3-äthoxy-naphthalin, 4-Benzolazo-naphthoresorcin-monoäthyläther $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Benzolazo-naphthoresorcin durch Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure oder durch Erhitzen in alkoh. Lösung mit Äthyljodid oder durch Erhitzen der Alkalisalze mit Äthylbromid in alkoh. Lösung (Z., TH., *B.* **17**, 1812). — Gelbrote Nadeln. F: 172—173°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in heißer Essigsäure.

4-Benzolazo-3 oder 1-oxy-1 oder 3-acetoxy-naphthalin, 4-Benzolazo-naphthoresorcin-monoacetat $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht 4-Benzolazo-naphthoresorcin wenige Minuten mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, THELEN, *B.* **17**, 1812; Z., WIEGAND, *A.* **286**, 87; vgl. AUWERS, *B.* **40**, 2155). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 173° (Z., WIE.).

4-Benzolazo-1.3-diacetoxy-naphthalin, 4-Benzolazo-naphthoresorcin-diacetat $C_{20}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Benzolazo-naphthoresorcin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. KOSTANECKI, *B.* **22**,

3167; ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 87). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123° (v. K.), 123° (Z., WIE.). — Durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung und Zusatz von viel konz. Salzsäure zur filtrierten Lösung erhält man Acetanilid und 4-Amino-1.3-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 804) (Z., WIE.).

4-Benzolazo-2-chlor-1.3-dioxy-naphthalin, 4-Benzolazo-2-chlor-naphthoresorcin $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 2.4-Dichlor-1.3-dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978), gelöst in 5 Tln. Alkohol, mit 1 Tl. Phenylhydrazin; man fällt die tief dunkelrote Lösung mit verd. Salzsäure, behandelt den abfiltrierten Niederschlag mit verd. Natronlauge und fällt die alkal. Lösung mit Salzsäure (ZINCKE, EGLY, *A.* **300**, 194). — Rote metallgrünglänzende Krusten (aus Äther). Schmilzt nach vorangehendem Sintern gegen 190°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

OH · Cl · OH · $N:N\cdot C_6H_5$

Diacetat $C_{20}H_{15}O_4N_2Cl = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_4Cl(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Benzolazo-2-chlor-naphthoresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., E., *A.* **300**, 195). — Tiefrote metallgrünglänzende Körner (aus Äther). Schmilzt gegen 150°.

4-Benzolazo-2-nitroso-1.3-dioxy-naphthalin, 4-Benzolazo-2-nitroso-naphthoresorcin $C_{16}H_{11}O_3N_3$, Formel I. Vgl. hierzu 2.4-Dioxo-3-oximino-1-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Formel II), Bd. XV, S. 184.

I. $N:N\cdot C_6H_5$ · OH · NO · OH   II. $N\cdot NH\cdot C_6H_5$ · :O · $:N\cdot OH$ · O

2.4-Bis-benzolazo-1.3-dioxy-naphthalin, 2.4-Bis-benzolazo-naphthoresorcin $C_{22}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem frisch gefällten Natriumsalze des 4-Benzolazo-naphthoresorcins (S. 199) und Benzoldiazoniumchlorid (v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 3166). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 225° (Zers.). — Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure und Einw. von Luft auf die entzinnte Lösung werden 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 259) und Anilin gebildet.

OH · $N:N\cdot C_6H_5$ · OH · $N:N\cdot C_6H_5$

3. ***Azoderivat des 2.3-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ (Bd. VI, S. 982).

1-Benzolazo-2.3-dioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kombination von 2.3-Dioxy-naphthalin mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in schwach essigsaurer Lösung (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 520). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Die gelbbraune alkalische Lösung schlägt durch Säuren in ein gelbliches Rot um.

$N:N\cdot C_6H_5$ · OH · OH

4. ***Azoderivate des 2.6-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ (Bd. VI, S. 984).

1-Benzolazo-2.6-dioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt 2.6-Dioxy-naphthalin mit Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat (KEHRMANN, *B.* **40**, 1962). — Dunkelroter Niederschlag. — Gibt bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung das nicht näher beschriebene 1-Amino-2.6-dioxy-naphthalin, das bei der Oxydation mit Eisenchlorid 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 299) liefert.

$N:N\cdot C_6H_5$ · OH · HO

1-Benzolazo-5-chlor-2.6-dioxy-naphthalin $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$, Formel I. *B.* Wird von WILLSTÄTTER, PARNAS, *B.* **40**, 3978 als 5-Chlor-6-oxy-naphthochinon-(1.2)-phenylhydrazon-(1) (Formel II) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18 [1]). — *B.* Aus 1-Benzolazo-5-chlor-6-oxy-2-benzoyloxy-naphthalin (s. u.) und konz. Schwefelsäure (WI., P., *B.* **40**, 3978). — Gelbrote mikrokrystallinische Nadeln (aus Eisessig). F: 198° (korr.) (WI., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, mäßig löslich in heißem Ligroin; löslich in Alkali mit intensiv braunroter, bei großer Verdünnung mit blauroter Farbe (WI., P.). — Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung oder in alkoh. Lösung bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat 1-Benzolazo-5-chlor-2.6-dibenzoyloxy-naphthalin (S. 201) (WI., P.).

I. $N:N\cdot C_6H_5$ · OH · HO · Cl   II. $N\cdot NH\cdot C_6H_5$ · :O · HO · Cl

[1]) Zur Formulierung vgl. nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]: WILLSTÄTTER, ULBRICH, POGÁNY, MAIMERI, *A.* **477**, 161; v. AUWERS, WOLTER, *A.* **487**, 79.

1-Benzolazo-5-chlor-6-oxy-2-benzoyloxy-naphthalin $C_{23}H_{15}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Auwers, Eisenlohr, *B.* **41**, 419 [1]). — *B.* Durch Vermischen warmer gesättigter Eisessiglösungen von 1.5-Dichlor-naphthochinon-(2.6) (Bd. VII, S. 733) und von α-Benzoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 250) (Willstätter, Parnas, *B.* **40**, 3977). — Granatrote Prismen oder Rhomboeder mit starkem Oberflächenglanz (aus Eisessig oder Benzol). Erweicht bei 214—216° und schmilzt bei 224° (korr.) (Wi., P.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe unter Abspaltung des Benzoylrestes (Wi., P.). Wird der äther. Lösung durch sehr verd. Alkali entzogen (Wi., P.). Ist gegen Phenylhydrazin in siedendem Benzol beständig (Wi., P.). — Gibt beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub Anilin und Benzanilid neben anderen Produkten (Wi., P.; Au., Ei., *B.* **41**, 422). Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung oder in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat 1-Benzolazo-5-chlor-2.6-dibenzoyloxy-naphthalin (s. u.) (Wi., P.).

1-Benzolazo-5-chlor-2.6-dibenzoyloxy-naphthalin $C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Auwers, Eisenlohr, *B.* **41**, 419 [2]). — *B.* Aus 1-Benzolazo-5-chlor-2.6-dioxy-naphthalin (S. 200) oder aus 1-Benzolazo-5-chlor-6-oxy-2-benzoyloxy-naphthalin (s. o.) durch Einw. von Benzoylchlorid in Pyridinlösung oder in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (Willstätter, Parnas, *B.* **40**, 3978). — Vierseitige hellkupferfarbene Prismen (aus Eisessig oder Ligroin). F: 208,5° (korr.) (Wi., P.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Alkohol, mäßig in heißem Ligroin, leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (Wi., P.).

1.5-Bis-benzolazo-2.6-dioxy-naphthalin $C_{22}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Dioxy-naphthalin durch Einw. von überschüssigem Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (Kaufler, Bräuer, *B.* **40**, 3276). — Rote Nadeln (aus Anisol). Schmilzt noch nicht bei 290°. Unlöslich in Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

5. ***Azoderivate des 2.7-Dioxy-naphthalins*** $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$ (Bd. VI, S. 985).

1-Benzolazo-2.7-dioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Versetzen einer mit Eis gekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. 2.7-Dioxy-naphthalin in verd. Natronlauge mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (Clausius, *B.* **23**, 523). — Metallglänzende schwarzgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol; löslich in Alkalien.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[2.7-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin, gelöst in verd. Kalilauge, und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) unter Eiskühlung, neben 1.8-Bis-[4-nitro-benzolazo]-2.7-dioxy-naphthalin (S. 202) (Kaufler, Bräuer, *B.* **40**, 3274). — Rotbraune Blättchen (aus Toluol oder Anisol). Zersetzt sich bei 280—285°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Anisol, Toluol, weniger in Eisessig, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

1-Benzolazo-7 oder 2-oxy-2 oder 7-äthoxy-naphthalin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von 1-Benzolazo-2.7-dioxy-naphthalin (s. o.) in Alkohol und der berechneten Menge Natriumäthylat mit überschüssigem Äthylbromid (Clausius, *B.* **23**, 524). — Dunkelgrüne, metallisch glänzende Würfel (aus Eisessig). F: 137°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig.

1-Benzolazo-7 oder 2-oxy-2 oder 7-acetoxy-naphthalin $C_{18}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Benzolazo-2.7-dioxy-naphthalin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Clausius, *B.* **23**, 524). — Stahlblaue Nädelchen oder Blättchen mit rötlichem Reflex (aus Alkohol). F: 181°.

---

1) Willstätter, Ulbrich, Pogány, Maimeri, *A.* **477** [1930], 166 halten für diese Verbindung die Konstitution als 5-Chlor-6-oxy-naphthochinon-(1.2)-benzoylphenylhydrazon-(1) für wahrscheinlicher; vgl. dagegen v. Auwers, Wolter, *A.* **487** [1931], 79.

2) Vgl. hierzu die vorstehende Anmerkung.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

1-β-Naphthalinazo-2.7-dioxy-naphthalin, Naphthalin-⟨2 azo 1⟩-[2.7-dioxy-naphthalin], 2.7-Dioxy-[1.2′-azonaphthalin] $C_{20}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Naphthalindiazoniumchlorid (Syst. No. 2196) in eine eisgekühlte Lösung von 2.7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985) in überschüssiger verdünnter Natronlauge (C., *B.* **23**, 524). — Metallisch glänzende, grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

1.8-Bis-[4-nitro-benzolazo]-2.7-dioxy-naphthalin $C_{22}H_{14}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin, gelöst in verd. Kalilauge, und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) unter Eiskühlung, neben [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[2.7-dioxy-naphthalin] (S. 201) (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3275). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich oberhalb 300°. Löslich in Anisol, Pyridin, Nitrobenzol und Dimethylanilin, schwer löslich in Xylol, fast unlöslich in Toluol und Eisessig; löslich in Alkali; löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

d) Azoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Azoderivate des 3.3′-Dioxy-diphenyls $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 991).

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{34}H_{26}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) und Kupplung mit β-Naphthol (BAYER & Co., D. R. P. 38802; *Frdl.* **1**, 488; Höchster Farbw., D. R. P. 80409; *Frdl.* **4**, 686). Durch Elektrolyse eines Gemisches von o-Dianisidin, β-Naphthol, Natriumnitrit und Wasser an einer Platinanode (LÖB, *Z. El. Ch.* **10**, 238). — Findet, als Kupferlack auf der Faser erzeugt, unter dem Namen Dianisidinblau Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 408).

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] $C_{34}H_{26}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Dianisidin und α-Naphthol in kaltem Alkohol (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2871). — Schwärzlichviolette Nädelchen (aus Aceton + Wasser). Erweicht bei 210°, schmilzt bei 218—219°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol, Aceton, Essigester und Pyridin mit gelblichroter Farbe, löslich in Eisessig mit bläulichroter Farbe; unlöslich in verd. Mineralsäuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe; löslich in verd. Alkalilauge.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-azoacetylaceton $C_{24}H_{26}O_6N_4 = [-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2]_2$. Vgl. hierzu 4.4′-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-3.3′-dimethoxy-diphenyl $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)_2]_2$, Bd. XV, S. 615.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-azomalonsäuredimethylester $C_{24}H_{26}O_{10}N_4 = [-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)_2]_2$. Vgl. hierzu 4.4′-Bis-[(dicarbomethoxy-methylen)-hydrazino]-3.3′-dimethoxy-diphenyl $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot CH_3)_2]_2$, Bd. XV, S. 615.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-azomalonsäurediäthylester $C_{28}H_{34}O_{10}N_4 = [-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$. Vgl. hierzu 4.4′-Bis-[(dicarbäthoxy-methylen)-hydrazino]-3.3′-dimethoxy-diphenyl $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$, Bd. XV, S. 615.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-azomalonsäuremethylesternitril $C_{22}H_{20}O_6N_6 = [-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$. Vgl. hierzu 4.4′-Bis-[(carbomethoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3′-dimethoxy-diphenyl $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot CH_3]_2$, Bd. XV, S. 616.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-azomalonsäureäthylesternitril $C_{24}H_{24}O_6N_6 = [-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Vgl. hierzu 4.4′-Bis-[(carbäthoxy-cyan-methylen)-hydrazino]-3.3′-dimethoxy-diphenyl $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$, Bd. XV, S. 616.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-4.4′-bis-azooxalessigsäurediäthylester $C_{30}H_{34}O_{12}N_4 = [-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$. Vgl. hierzu 4.4′-Bis-[(äthoxalyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-3.3′-dimethoxy-diphenyl $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$, Bd. XV, S. 616.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') $C_{14}H_{14}O_8N_4S_2$ = $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot SO_3H]_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch allmähliches Hinzufügen einer Lösung von 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') zu einer wäßr. Natriumsulfitlösung (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 223). — $Na_2C_{14}H_{12}O_8N_4S_2 + 3\,H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — $K_2C_{14}H_{12}O_8N_4S_2 + H_2O$. *B.* Fällt aus der Lösung des Natriumsalzes bei Zusatz von Chlorkalium aus (ST.). Gelbe haarförmige Büschel. Löslich in Wasser.

2. **Azoderivat des β.β-Bis-[4-oxy-phenyl]-propans** $C_{15}H_{16}O_2$ = $(CH_3)_2C(C_6H_4\cdot OH)_2$ (Bd. VI, S. 1011).

[β.β-Bis-(4-oxy-phenyl)-propan]-bis-[azo-β-naphthol] $C_{35}H_{28}O_4N_4$ = $(CH_3)_2C[C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH]_2$. *B.* Durch Diazotieren von β.β-Bis-[x-amino-4-oxy-phenyl]-propan (Bd. XIII, S. 815) und Kuppeln mit β-Naphthol in Gegenwart von Alkali (SZÉKY, *C.* **1904** II, 1737). — Grün metallglänzend. Löslich in Alkohol mit roter Farbe. Färbt Seide rot. — Natriumsalz. Dunkelblau, amorph.

e) Azoderivate einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_2$.

10 oder 9-Benzolazo-3.9- oder -3.10-dioxy-phenanthren $C_{20}H_{14}O_2N_2$, Formel I oder II. Von WERNER, *A.* **322**, 143 als 3-Oxy-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon $HO\cdot C_{12}H_7\langle{CO \atop C:N\cdot NH\cdot C_6H_5}$ beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Durch Erhitzen von 10 oder 9-Benzolazo-9 oder 10-oxy-3-acetoxy-phenanthren (s. u.) mit der berechneten Menge alkoh. Kali auf dem Wasserbade (W., *A.* **322**, 143). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 235° bis 238° (W.). Löslich in Äther, Benzol, Eisessig und Alkohol (W.).

I. HO N:N·C₆H₅ … OH   II. C₆H₅·N:N OH … OH

10 oder 9-Benzolazo-9 oder 10-oxy-3-acetoxy-phenanthren $C_{22}H_{16}O_3N_2$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{12}H_7\langle{C\cdot OH \atop C\cdot N:N\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Acetoxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 347), gelöst in Eisessig, mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazinhydrochlorid (W., *A.* **322**, 142). — Hellrote Nadeln (aus Eisessig). F: 207—209°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig.

f) Azoderivat einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$.

x-Benzolazo-x.x-dioxy-2-phenyl-naphthalin $C_{22}H_{16}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(OH)_2\cdot C_6H_5$. Von VOLHARD, *A.* **296**, 21 als Monophenylhydrazon des 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinons-(1.4) bezw. des 4-Oxy-3-phenyl-naphthochinons-(1.2) $C_6H_5\cdot C_{10}H_4(:O)(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot OH$ beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Durch ½-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) bezw. 4-Oxy-3-phenyl-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 356) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade (V., *A.* **296**, 21). — Orangefarbene prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (V.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (V.).

g) Azoderivat einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_2$.

α-Benzolazo-4.4'-dimethoxy-triphenylmethan $C_{27}H_{24}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Stehen von α-Oxy-4.4'-dimethoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1145), gelöst in Eisessig, mit Phenylhydrazin an der Luft oder durch Versetzen einer äther. Lösung von α-Chlor-4.4'-dimethoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1042) mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und Oxydation der (nicht isolierten) Hydrazoverbindung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2788). — Goldglänzende Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 112°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

h) Azoderivate einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_2$.

4.4′-Bis-benzolazo-1.1′-dioxy-dinaphthyl-(2.2′) $C_{32}H_{22}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt allmählich die mit 1 l Alkohol versetzte Lösung von 110 g Kaliumsalz des 4-Benzolazo-naphthols-(1) (S. 154) in 1 l heißem Wasser in die Lösung von 250 g Eisenchlorid in 500 ccm Wasser, 250 ccm konz. Salzsäure und 1,5 l Alkohol ein und erhitzt 12 Stdn. auf dem Wasserbade; zur Reinigung stellt man das Diacetylderivat (s. u.) dar und zerlegt dieses durch längeres Kochen mit alkoh. Kali (Witt, Dedichen, *B.* **30**, 2660). Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1), gelöst in heißem Alkohol, beim Kochen mit einer Lösung von Mercuriacetat in verd. Essigsäure (Mitchell, Smith, *Soc.* **95**, 1432). Entsteht in geringer Menge auch bei 8—10-stdg. Kochen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) mit 20—25 Tln. Eisessig, neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 162) (O. Fischer, Hepp, *B.* **25**, 2732; vgl. W., D., *B.* **30**, 2658, 2666). — Tiefrubinrotes Krystallmehl. F: 245° bis 246° (Zers.) (W., D.). Unlöslich in den meisten organischen Solvenzien (W., D.) außer Chloroform (Mi., Sm.); löslich in überschüssigem alkoholischem Kali mit carminroter Farbe; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (W., D.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade das Bis-benzolazo-dinaphthylenoxyd (Syst. No. 2655) der nebenst. Formel (W., D.). Beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbad entsteht 4.4′-Diamino-1.1′-dioxy-dinaphthyl-(2.2′) (Bd. XIII, S. 823) (W., D.).

4.4′-Bis-benzolazo-1.1′-diacetoxy-dinaphthyl-(2.2′) $C_{36}H_{26}O_4N_4$ = $[C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4′-Bis-benzolazo-1.1′-dioxy-dinaphthyl-(2.2′) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (Witt, Dedichen, *B.* **30**, 2660). — Dichroitische, gelb und rot glänzende Nadeln (aus Toluol). F: 263° (Mitchell, Smith, *Soc.* **95**, 1432), 264—265° (W., D.).

3. Azoderivate der Trioxy-Verbindungen.

a) Azoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Azoderivate der Trioxy-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. *Azoderivat des 1.2.3-Trioxy-benzols (Pyrogallols)* $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$ (Bd. VI, S. 1071).

4 oder 5-Benzolazo-pyrogallol, 2.3.4- oder 3.4.5-Trioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_3N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Pyrogallol mit Benzoldiazoniumnitrat in alkal. Lösung (Stebbins, *B.* **13**, 44; *Am. Soc.* **1**, 466). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Nitrobenzol; unlöslich in Wasser. Färbt Seide und Wolle orangegelb.

2. *Azoderivate des 1.3.5-Trioxy-benzols (Phoroglucins)* $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$ (Bd. VI, S. 1092).

Benzolazophloroglucin, 2.4.6-Trioxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von salpetersaurem Anilin und der äquivalenten Menge Natriumnitrit auf Phloroglucin in wäßr. Lösung unter Kühlung (Ekecrantz, Rising, *Öf. Sv.* **1897**, 640). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-phloroglucin, 3′-Nitro-2.4.6-trioxy-azobenzol $C_{12}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten durch Einw. von diazotiertem 3-Nitro-anilin auf Phloroglucin in gekühlter wäßriger Lösung (E., R., *Öf. Sv.* **1897**, 644). — Zinnoberrote Nadeln (aus Chloroform). Ziemlich löslich in wäßr. Chloroform, Alkohol, Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

p-Toluolazophloroglucin, 2'.4'.6'-Trioxy-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus diazotiertem p-Toluidin und Phloroglucin in gekühlter wäßriger Lösung (E., R., *Öf. Sv.* **1897**, 646). — Blutrote Prismen. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Ligroin.

m-Xylol-⟨5 azo 2⟩-phloroglucin, 2'.4'.6'-Trioxy-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus diazotiertem symm. m-Xylidin und Phloroglucin in gekühlter wäßriger Lösung (E., R., *Öf. Sv.* **1897**, 648). — Sehr ähnlich der vorangehenden Verbindung.

Phenol-⟨4 azo 2⟩-phloroglucin, 2.4.6.4'-Tetraoxy-azobenzol $C_{12}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* p-Phenoldiazoniumnitrat und Phloroglucin geben einen rotbraunen Niederschlag, der aus zwei Verbindungen besteht, die durch siedenden Alkohol voneinander getrennt werden können (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 227).

In Alkohol lösliche Form $C_{12}H_{10}O_4N_2 + 3H_2O$ (bei 120°). Rotes krystallinisches Pulver. In konz. Schwefelsäure und Alkalien mit dunkelorangeroter Farbe löslich.

In Alkohol unlösliche Form $C_{12}H_{10}O_4N_2$. Grüne, metallglänzende, amorphe Masse. Löslich in Alkalien mit roter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe und wird daraus durch Wasser als roter Niederschlag gefällt.

Bis-benzolazo-phloroglucin $C_{18}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen stark verdünnter Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin, 2 Mol.-Gew. salpetersaurem Anilin und 2 Mol.-Gew. Kaliumnitrit; ferner beim Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 2 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 226; vgl. EKECRANTZ, RISING, *Öf. Sv.* **1897**, 641). — Goldbraune Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 228—230° (PERKIN, *Soc.* **71**, 190). Schwer löslich in Chloroform, leichter in Alkohol (E., R.). Löst sich in konz. Schwefelsäure unzersetzt mit rubinroter Farbe (W., B.).

Bis-[3-nitro-benzolazo]-phloroglucin $C_{18}H_{12}O_7N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Neben anderen Produkten aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Phloroglucin in gekühlter wäßriger Lösung (EKECRANTZ, RISING, *Öf. Sv.* **1897**, 645). — Ziegelrot, undeutlich krystallinisch. Sehr wenig löslich in Chloroform.

Bis-benzolazo-phloroglucin-monomethyläther $C_{19}H_{16}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phloroglucinmonomethyläther (Bd. VI, S. 1101) in Sodalösung und Benzoldiazoniumsulfat (PERKIN, ALLISON, *Soc.* **81**, 470). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol + Essigsäure). F: 250—252°.

Bis-benzolazo-phloroglucin-monoäthyläther $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phloroglucinmonoäthyläther (Bd. VI, S. 1102) in Sodalösung mit Benzoldiazoniumsulfat (P., A., *Soc.* **81**, 472). — Orangerote Nadeln. F: 212—214°.

Bis-benzolazo-phloroglucin-glykosid $C_{24}H_{24}O_8N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$ und ähnliche Derivate s. bei Apiin bezw. seinen Abbauprodukten, Syst. No. 4776.

Bis-benzolazo-phloroglucin-monoacetat $C_{20}H_{16}O_4N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Bis-benzolazo-phloroglucin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (PERKIN, *Soc.* **71**, 189). — Orangerote Nadeln (aus Essigsäure). F: 222—223° (Zers.). Löslich in siedendem Eisessig.

Bis-p-toluolazo-phloroglucin $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Beim Vermischen stark verd. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin, 2 Mol.-Gew. salpetersaurem p-Toluidin und 2 Mol.-Gew. Kaliumnitrit (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 227; vgl. EKECRANTZ, RISING, *Öf. Sv.* **1897**, 647). Beim Vermischen wäßrig-alkoholischer Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 2 Mol.-Gew. 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (W., B.). — Blutrote Nadeln (aus Alkohol). In konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe löslich (W., B.).

Bis-[3.5-dimethyl-benzolazo]-phloroglucin, m-Xylol-⟨5 azo 2⟩-phloroglucin-⟨4 azo 5⟩-m-xylol $C_{22}H_{22}O_3N_4 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N]_2C_6H(OH)_3$. *B.* Neben anderen Produkten aus diazotiertem symm. m-Xylidin und Phloroglucin in gekühlter wäßriger Lösung (EKECRANTZ, RISING, *Öf. Sv.* **1897**, 649). — Sehr ähnlich dem Bis-p-toluolazo-phloroglucin (s. o.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Tris-benzolazo-phloroglucin $C_{24}H_{18}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Phloroglucin in verd. Soda mit überschüssigem Benzoldiazoniumsulfat (PERKIN, *Soc.* **71**, 1154). Entsteht auch aus Bis-benzolazo-phloroglucin (S. 205) und Benzoldiazoniumsulfat in alkal. Lösung (P.). — Grünglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°; zersetzt sich bei schnellem Erhitzen oberhalb dieser Temperatur. Unlöslich in verd. Alkalien. Schwefelsäure löst mit karmoisinroter Farbe.

OH; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$; $\cdot N:N\cdot C_6H_5$; $HO\cdot$; $\cdot OH$; $N:N\cdot C_6H_5$

Tris-[4-brom-benzolazo]-phloroglucin $C_{24}H_{15}O_3N_6Br_3 = (C_6H_4Br\cdot N:N)_3C_6(OH)_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Phloroglucin und 3 Mol.-Gew. diazotiertem 4-Brom-anilin in verdünnter wäßriger Lösung (EKECRANTZ, RISING, *Öf. Sv.* **1897**, 642). — Blutrote Prismen (aus Chloroform). Schwer löslich in Chloroform, Alkohol, unlöslich in Wasser, Ligroin.

Bis-benzolazo-[3-nitro-benzolazo]-phloroglucin $C_{24}H_{17}O_5N_7 = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N)(C_6H_5\cdot N:N)_2C_6(OH)_3$. *B.* Aus Bis-benzolazo-phloroglucin (S. 205), gelöst in Soda, und 3-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) (PERKIN, *Soc.* **71**, 1156). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 290° (Zers.). Leicht löslich in kochendem Nitrobenzol. Löst sich in Schwefelsäure mit tief scharlachroter Farbe.

Tris-[2-methoxy-benzolazo]-phloroglucin $C_{27}H_{24}O_6N_6 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N)_3C_6(OH)_3$. *B.* Aus Phloroglucin, gelöst in Soda, und o-Anisoldiazoniumsulfat (P., *Soc.* **71**, 1155). — Dunkelrotbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bei 300°. Löst sich in Schwefelsäure tief violettblau.

2. Azoderivate des 2.4.6-Trioxy-toluols $C_7H_8O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(OH)_3$ (Bd. VI, S. 1109).

3.5-Bis-benzolazo-2.4.6-trioxy-toluol, 4.6-Bis-benzolazo-2-methyl-phloroglucin $C_{19}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6.6'-Methylen-bis-[4-benzolazo-2-methyl-phloroglucin] (S. 207) mit Diazoaminobenzol in Alkohol auf dem Wasserbade (BOEHM, *A.* **329**, 283). — Rote Nadeln (aus siedendem Eisessig). F: 238°.

CH_3; $HO\cdot$; $\cdot OH$; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$; $\cdot N:N\cdot C_6H_5$; OH

3.5-Bis-benzolazo-2.4-dioxy-6-methoxy-toluol, 4.6-Bis-benzolazo-2-methyl-phloroglucin-1-methyläther $C_{20}H_{18}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1110) durch Einw. von Diazoaminobenzol in Alkohol (BOEHM, *A.* **318**, 251) oder von Benzoldiazoniumsulfat in Sodalösung (PERKIN, HORSFALL, *Soc.* **77**, 1317). Beim Kochen von 6.6'-Methylen-bis-[4-benzolazo-2-methyl-phloroglucin-1-methyläther] (S. 208) mit Diazoaminobenzol in absol. Alkohol (B., *A.* **329**, 285). — Scharlachrote Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 204° (B., *A.* **318**, 251).

CH_3; $CH_3\cdot O\cdot$; $\cdot OH$; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$; $\cdot N:N\cdot C_6H_5$; OH

3. Azoderivat des 2.4.6-Trioxy-m-xylols $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)_2C_6H(OH)_3$ (Bd. VI, S. 1116).

5-Benzolazo-2.4.6-trioxy-m-xylol, Benzolazo-dimethyl-phloroglucin, 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Diazoaminobenzol auf 2.4-Dimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1116) oder auf Methylen-bis-dimethylphloroglucin (Bd. VI, S. 1204) in Alkohol (BOEHM, *A.* **318**, 308). — Braune Nadeln. F: 200°.

HO CH_3; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot OH$; HO CH_3

b) Azoderivat einer Trioxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_3$.

x-Benzolazo-1.3.6-trioxy-naphthalin $C_{16}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_4(OH)_3$. *B.* Man diazotiert 5 g Anilin mit 5 g Natriumnitrit und 20 ccm rauchender Salzsäure bei 0° und gibt allmählich eine wäßr. Lösung von 10 g 1.3.6-Trioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1133) hinzu (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3955). — Rote undeutlich ausgebildete Krystalle (aus Alkohol durch Wasser). Ohne erkennbaren Schmelzpunkt. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Petroleum, Ligroin. Natronlauge löst mit rotgelber, konzentrierte Schwefelsäure mit roter Farbe.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4. Azoderivate der Tetraoxy-Verbindungen.

a) Azoderivat einer Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_4$.

3.3'-oder 5.5'-Bis-benzolazo-4.6.4'.6'-tetraoxy-2.2'-dimethyl-diphenylmethan, Methylen-bis-benzolazoorcin $C_{27}H_{24}O_4N_4 = CH_2[C_6H(CH_3)(OH)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Methylendiorcin (Bd. VI, S. 1174) und Diazoaminobenzol in Alkohol (SIMON, *A.* **329**, 303). — Rote Nadeln (aus Chloroform + absol. Alkohol). Schwer löslich außer in Chloroform und Nitrobenzol.

b) Azoderivate der Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Azoderivat des α.α-Bis-[1.3-dioxy-naphthyl-(2)]-äthans $C_{22}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH[C_{10}H_5(OH)_2]_2$.

α.α-Bis-[4-benzolazo-1.3-dioxy-naphthyl-(2)]-äthan, 2.2'-Äthyliden-bis-[4-benzolazo-naphthoresorcin] $C_{34}H_{26}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 4-Benzolazo-naphthoresorcin (S. 199) mit Acetaldehyd auf 100° (ZINCKE, THELEN, *B.* **21**, 2205). — Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform). Wird bei 250° dunkel, bei 258° fast schwarz und schmilzt dann unter Aufschäumen. Kaum löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol und heißer Essigsäure.

OH OH
· CH(CH₃)—
·OH HO·
C₆H₅·N:N N:N·C₆H₅

2. Azoderivat des β.β-Bis-[1.3-dioxy-naphthyl-(2)]-propans $C_{23}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C[C_{10}H_5(OH)_2]_2$.

β.β-Bis-[4-benzolazo-1.3-dioxy-naphthyl-(2)]-propan, 2.2'-Isopropyliden-bis-[4-benzolazo-naphthoresorcin] $C_{35}H_{28}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-naphthoresorcin (S. 199) und überschüssigem Aceton bei 100° (Z., TH., *B.* **21**, 2205). Rotgelbe Nadeln (aus Chloroform). Färbt sich bei 210° dunkelrot und schmilzt bei 245—250° unter Aufschäumen zu einer dunklen Flüssigkeit. Unlöslich in wäßrigem, leicht löslich in alkoholischem Alkali.

OH OH
—C(CH₃)₂—
·OH HO·
C₆H₅·N:N N:N·C₆H₅

c) Azoderivat einer Tetraoxy-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_4$.

Phenyl-bis-[4-benzolazo-1.3-dioxy-naphthyl-(2)]-methan, 2.2'-Benzal-bis-[4-benzolazo-naphthoresorcin] $C_{39}H_{28}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 4-Benzolazo-naphthoresorcin (S. 199) mit Benzaldehyd (ZINCKE, THELEN, *B.* **17**, 1812). Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 2.2'-Benzal-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] (Bd. VIII, S. 560) mit Phenylhydrazin (Z., TH., *B.* **21**, 2204). — Tiefrote Krystalle. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Z., TH., *B.* **17**, 1813). Die Alkalisalze sind in Alkohol löslich, in Wasser fast unlöslich (Z., TH., *B.* **17**, 1813).

OH OH
—CH(C₆H₅)—
·OH HO·
C₆H₅·N:N N:N·C₆H₅

5. Azoderivate einer Hexaoxy-Verbindung.

5.5'-Bis-benzolazo-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, 6.6'-Methylen-bis-[4-benzolazo-2-methyl-phloroglucin] $C_{27}H_{24}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen der alkoh. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Methylen-bis-methylphloroglucin (Bd. VI, S. 1203) und 2 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol (BOEHM, *A.* **329**, 281, 282). — Braunschwarze Nadeln (aus siedendem Chloroform). Schmilzt noch nicht bei 290°. Schwer löslich. Liefert beim Erwärmen mit Diazoaminobenzol in Alkohol 4.6-Bis-benzolazo-2-methyl-phloroglucin (S. 206).

H₃C OH HO CH₃
HO· ·CH₂· ·OH
C₆H₅·N:N OH HO N:N·C₆H₅

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5.5'-Bis-benzolazo-4.6.4'.6'-tetraoxy-2.2'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, 6.6'-Methylen-bis-[4-benzolazo-2-methyl-phloroglucin-1-methyläther] $C_{29}H_{28}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethoxy-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. VI, S. 1203) und 2 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol (B., *A.* **329**, 285). — Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 245—246°. Liefert beim Kochen mit überschüssigem Diazoaminobenzol in absol. Alkohol 4.6-Bis-benzolazo-2-methyl-phloroglucin-1-methyläther (S. 206).

H3C O·CH3 CH3·O CH3
HO· ⟨ ⟩ —CH2— ⟨ ⟩ ·OH
C6H5·N:N OH HO N:N·C6H5

D. Azoderivate der Oxo-Verbindungen.

1. Azoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Azoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O$.

Phenylhydrazon des 1-Benzolazo-cyclohexen-(1)-ons-(3) $C_{18}H_{18}N_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C{<}{{CH_2 \text{———} CH_2} \atop {CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}}{>}CH_2$. *B.* Bei einige Minuten langem Erhitzen von 1 g Dihydroresorcin (Bd. VII, S. 554), gelöst in 10 g Eisessig, mit 3 g Phenylhydrazin auf 100°; man gießt in mit Salzsäure schwach angesäuertes Eiswasser und saugt schnell ab (MERLING, *A.* **278**, 41). — Granatrote Prismen mit stahlblauem Reflex (aus Alkohol).

b) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Azoderivat des 1.3-Dimethyl-cyclohexadiens-(1.3)-ons-(6) $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_4O$.

Phenylhydrazon des 4-Benzolazo-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-ons-(6) $C_{20}H_{20}N_4$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C{<}{{C(CH_3) \text{———} CH} \atop {CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)}}{>}C\cdot CH_3$. Vgl. hierzu 5-Benzolazo-2.4-dimethyl-hydrazobenzol, s. nebenstehende Formel, Syst. No. 2188.

CH3
C6H5·N:N· ⟨ ⟩ ·CH3
NH·NH·C6H5

2. Azoderivat des 1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(1)-ons-(6) (p-Menthadien-(1.8(9))-ons-(6)) $C_{10}H_{14}O = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_6O$ (Bd. VII, S. 153).

Phenylhydrazon des 2-Benzolazo-p-menthadien-(1.8(9))-ons-(6), 6-Benzolazo-carvon-phenylhydrazon $C_{22}H_{24}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C{<}{{C(CH_3)\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)} \atop {CH_2\cdot CH[C(CH_3):CH_2]}}{>}CH_2$. *B.* Aus p-Menthen-(8(9))-dion-(2.6) (Bd. VII, S. 580) und Phenylhydrazin (HARRIES, STÄHLER, *A.* **330**, 270). — Rote blauschillernde Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. 1 g löst sich in 74,2 g absol. Alkohol von 18°.

c) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Azoderivate des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 174).

o.o'-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal $C_{18}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal (Bd. VII, S. 247) mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 289; *Bl.* [3] **31**, 450). — Orangerote Blättchen. F: 144—145°; löslich in Äther, Benzol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Ligroin (F., *Bl.* [3] **31**, 451). — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure als Hauptprodukt 2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure $C_6H_4{<}{{CH} \atop {N}}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3473) neben einer basischen Verbindung (F., *C. r.* **137**, 983; *Bl.* [3] **31**, 451, 874).

(CH3·O)2CH CH(O·CH3)2
⟨ ⟩ ·N:N· ⟨ ⟩

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

m.m'-Azobenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von m.m'-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 453). — Orangefarbene Lamellen (aus Eisessig). F: 150°. Das Phenylhydrazon schmilzt gegen 255°.

OHC CHO ·N:N·

m.m'-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal $C_{18}H_{22}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2CH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal (Bd. VII, S. 253) mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 289; *Bl.* [3] **31**, 453). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 85—86°.

4-Benzolazo-benzaldehyd $C_{13}H_{10}ON_2$ = ⟨⟩·N:N·⟨⟩·CHO. *B.* Aus 4-Benzolazo-benzaldehyd-anil (s. u.) beim Lösen in heißer verdünnter Essigsäure (ALWAY, *Am.* **28**, 47). Man löst 50 g Nitrobenzol mit 80 g 4-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal (Bd. VII, S. 258) in 500 ccm 80%igem Alkohol, setzt 90 g 36%ige Natronlauge zu, erhitzt die Lösung auf 80°, behandelt sie mit Zinkstaub bis zur völligen Entfärbung, filtriert heiß und oxydiert die gebildeten Hydrazoverbindungen durch gelbes Quecksilberoxyd. Es entsteht ein Gemisch von Azobenzol, (nicht näher beschriebenem) 4-Benzolazo-benzaldehyd-dimethylacetal $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$ und p.p'-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal (S. 211). Um dieses Gemisch zu trennen, krystallisiert man es zunächst aus siedendem Alkohol, wobei sich der größte Teil des p.p'-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetals abscheidet, entfernt dann den Alkohol und destilliert den Rückstand im Vakuum. Unter 15 mm Druck destilliert bei 175° zunächst Azobenzol, zwischen 175° und 215° ein Gemisch von Azobenzol und Benzolazobenzaldehyddimethylacetal, von 215° bis 220° ziemlich reines Benzolazobenzaldehyddimethylacetal und oberhalb 220° ein Gemisch der beiden Acetale. Man erhitzt sodann das Gemisch von Azobenzol und Benzolazobenzaldehyddimethylacetal ½ Stde. auf dem Wasserbade mit 20%iger Schwefelsäure und krystallisiert das Produkt zuerst aus Alkohol, später aus Aceton um, wobei sich 4-Benzolazo-benzaldehyd zuerst abscheidet (FREUNDLER, *C. r.* **134**, 1359). — Bräunlichrote Blättchen (aus Alkohol oder verd. Essigsäure); lachsfarbene Blättchen (aus Aceton). F: 116° (A.), 120,5°; sublimiert leicht; löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther (F.).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd $C_{13}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd-anil mit 13%iger Salzsäure bei 60—80° unter Druck (ALWAY, GORTNER, *Am.* **36**, 511). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und Nitrobenzol, leicht in Benzol, Toluol, Chloroform, Essigester und Aceton, schwer in Äther, Methylalkohol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

O_2N ·N:N· ·CHO

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd $C_{13}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot$⟨⟩·N:N·⟨⟩·CHO. *B.* Aus [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd-anil mit verd. Salzsäure (3 Tle. konz. Salzsäure + 1 Tl. Wasser) bei 60° (A., G., *Am.* **36**, 514). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 221° bis 222° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, mäßig in kaltem Benzol, Eisessig, Nitrobenzol und Amylalkohol, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

4-Benzolazo-benzaldehyd-anil, [4-Benzolazo-benzal]-anilin $C_{19}H_{15}N_3$ = ⟨⟩·N:N·⟨⟩·CH:N·C_6H_5. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in 1 Mol.-Gew. Eisessig (ALWAY, *Am.* **28**, 47). — Orangefarbene Nadeln (aus Ligroin). F: 125—130°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heißem Ligroin, sehr leicht in heißem Alkohol und Benzol.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd-anil $C_{19}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd und Anilin bei 110° (ALWAY, GORTNER, *Am.* **36**, 513). — Gelbe Kryställchen (aus Benzol + Alkohol). F: 132° (korr.).

O_2N ·N:N· ·CH:N·C_6H_5

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd-[3-nitro-anil] $C_{19}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) und 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) in siedendem Eisessig (A., G., *Am.* **36**, 511). Aus [3-Nitro-benzol]⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd und 3-Nitro-anilin in Eisessig (A., G.). — Ziegelrot. F: 239,5° (korr.). Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Amylalkohol und Eisessig. — Gibt mit heißer verdünnter Salzsäure [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd und 3-Nitro-anilin.

O_2N NO_2 ·N:N· ·CH:N·

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd-anil $C_{19}H_{14}O_2N_4$ = $O_2N\cdot$⟨⟩·N:N·⟨⟩·CH:N·C_6H_5. *B.* Man erhitzt [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd mit überschüssigem Anilin 2 Minuten auf 110° (A., G., *Am.* **36**, 514). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 152° (korr.). Unlöslich in absol. Alkohol.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd-[4-nitro-anil] $C_{19}H_{13}O_4N_5$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) und 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) in siedendem Eisessig (A., G., *Am.* **36**, 513). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 237—238,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig. — Gibt mit warmer verdünnter Salzsäure [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd.

4-Benzolazo-benzaldoxim $C_{13}H_{11}ON_3$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 36 g Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und 45 g 4-Amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 31) mit 100 g 96%igem Alkohol und 20 g Eisessig 5—6 Stdn. auf dem Wasserbade (FREUNDLER, DE LABORDERIE, *C. r.* **135**, 1117). — Bronzefarbene Blättchen. F: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton. — Wird durch verdünnte Säuren selbst bei 100° nur schwierig und unvollständig verseift.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin (ALWAY, GORTNER, *Am.* **36**, 512). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116°.

O_2N; $C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldoxim $C_{13}H_{10}O_3N_4$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (A., G., *Am.* **36**, 515). — Gelb. Schmilzt nicht unterhalb 290°.

4-Benzolazo-benzaldehyd-phenylhydrazon, [4-Benzolazo-benzal]-phenylhydrazin $C_{19}H_{16}N_4$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzolazo-benzaldehyd und Phenylhydrazin in heißer essigsaurer Lösung (ALWAY, *Am.* **28**, 47). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 154° (A.), 165—166° (FREUNDLER, *C. r.* **134**, 1360). Sehr wenig löslich (F.).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{19}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-benzaldehyd mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (ALWAY, GORTNER, *Am.* **36**, 512). — Dunkelrote Blättchen. F: 213,5° (korr.)

O_2N; $C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$

4-p-Toluolazo-benzaldehyd, Toluol-⟨4 azo 4⟩-benzaldehyd $C_{14}H_{12}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch ½-stdg. Einw. von 27%iger Salpetersäure auf [4-p-Toluolazo-benzal]-p-toluidin (ALWAY, *B.* **36**, 2311). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 177,5° (korr.). Sublimiert in orangefarbenen Blättchen.

4-Toluolazo-benzaldehyd-p-tolylimid, [4-p-Toluolazo-benzal]-p-toluidin $C_{21}H_{19}N_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 g 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) mit 4 g p-Toluidin in Eisessig (A., *B.* **36**, 2311). — Orangerote Blättchen (aus Benzol). F: 170—171° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol. — Wird von 27%iger Salpetersäure in 4-p-Toluolazo-benzaldehyd übergeführt.

Benzaldehyd-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{13}H_{10}O_2N_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29), verteilt in Salzsäure, mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, fügt 1 Mol.-Gew. Phenol, gelöst in Eisessig, und dann Natriumacetat hinzu (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 121). — Rote goldgrünglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 195°.

Benzaldehyd-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des Benzaldehyd-⟨4 azo 4⟩-phenols (s. o.) (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 122). — Rote Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 300°.

OH; $HO \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$

p.p'-Azobenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_2N_2$ = $OHC \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus p.p'-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal (S. 211) durch ½-stdg. Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (FREUNDLER, *C. r.* **134**, 1360; *Bl.* [3] **31**, 453). Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 4-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 450) mit 10%iger wäßriger Natronlauge (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1170; *A. ch.* [8] **6**, 419). Man kocht das Gemisch äquimolekularer Mengen von 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) und 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29), gelöst in absol. Alkohol, kurze Zeit mit Eisessig (ALWAY, BONNER, *Am. Soc.* **27**, 1119). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig); rote Blättchen (aus Nitrobenzol oder Amylalkohol). F: 237—238° (F.), 239° (korr.) (A., B.). Sublimiert bereits bei 220° (F.). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln (F.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

p.p'-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal $C_{18}H_{22}O_4N_2$ = $(CH_3 \cdot O)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal (Bd. VII, S. 258) mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 289; *Bl.* [3] **31**, 453; vgl. *C. r.* **134**, 1359). — Orangegelbe Blättchen. F: 118° (F., *C. r.* **134**, 1360; *Bl.* [3] 31, 453). Kp_{15-20}: ca. 250° (F., *Bl.* [3] **31**, 453). Löslich in heißem Alkohol und in Äther (F., *C. r.* **134**, 1360).

p.p'-Azobenzaldehyd-bis-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}N_6$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:HC \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p.p'-Azobenzaldehyd (S. 210) und Phenylhydrazin in Eisessiglösung (FREUNDLER, *C. r.* **134**, 1360; *Bl.* [3] **31**, 454). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 278,5°. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

[2-Nitro-benzaldehyd]-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{13}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2200) und Phenol in alkal. Lösung (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2756). — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 162°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Färbt Wolle und Seide rosa.

[2-Nitro-benzaldehyd]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (?) $C_{17}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2200) mit Naphthol in alkal. Lösung (S., K., *B.* **39**, 2756). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 208° (unscharf). Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Färbt Wolle und Seide rot.

2. Azoderivate des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 271).

Acetophenon-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon (Bd. XIV, S. 41) durch Diazotierung in Salzsäure und Kupplung des Diazoniumchlorids mit β-Naphthol in alkal. Lösung (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 1622). — Dunkelrote grünschimmernde Prismen (aus Eisessig). F: 198,5—199° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in kaltem Eisessig und kaltem Alkohol.

m.m'-Azoacetophenon $C_{16}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 429). — Gelbrote Krystalle (aus Aceton). Sintert bei 97° und schmilzt unscharf bei 105°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Aceton.

Acetophenon-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-acetophenon (Bd. XIV, S. 46) in Salzsäure und kuppelt das Diazoniumchlorid mit β-Naphthol in alkal. Lösung (KLINGEL, *B.* **18**, 2695; TORREY, MC PHERSON, *Am. Soc.* **31**, 583). — Rote Nadeln (aus Alkohol); rote Prismen (aus Eisessig). F: 181—183°; löslich in Alkohol, Chloroform, Toluol, Schwefelkohlenstoff, heißem Eisessig, Aceton, Ligroin, Essigester; unlöslich in verd. Säuren und wäßr. Alkalien; löslich in alkoh. Kali (T., MC PH.). Konzentrierte Schwefelsäure löst mit purpurroter, konzentrierte Salzsäure mit karmoisinroter Farbe (T., MC PH.).

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-acetophenon (Bd. XIV, S. 46) in verd. Salzsäure und Kupplung des Diazoniumchlorids mit Resorcin in alkal. Lösung (TORREY, MC PHERSON, *Am. Soc.* **31**, 580). — Tieforangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 215—220° (Zers.). Löslich in Äther, Aceton, Essigester, schwer löslich in kaltem Alkohol, Toluol, Eisessig und mit gelber Farbe in Wasser, unlöslich in Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in verd. Alkalien mit tiefroter Farbe. Färbt Seide und gebeizte Baumwolle hellgelb.

N-Phenacyl-diimid-N'-carbonsäure, [Acetophenon-ω-azo]-ameisensäure $C_9H_8O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu die in Bd. VII, S. 673 behandelten Derivate der [Phenylglyoxal-ω-hydrazon]-N-carbonsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO_2H$.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3. Azoderivat des Phenylacetons $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 303).

α-Benzolazo-α-[2.4-dinitro-phenyl]-aceton $C_{15}H_{12}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-phenylhydrazono-α-[2.4-dinitro-phenyl]-propan $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot C(CO \cdot CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 169.

d) Azoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Azoderivate des Benzophenons $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 410).

Benzophenon-⟨2 azo 2⟩-benzophenon, o-Azobenzophenon $C_{26}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von o-Azodiphenylmethan (S. 83) oder von 2-[2-Benzoyl-phenyl]-3-phenyl-indazol (Syst. No. 3487) mit Chromsäure in Eisessiglösung bei 60—80° (CARRÉ, *C. r.* **148**, 493; *Bl.* [4] **5**, 284; *A. ch.* [8] **19** [1910], 220). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 201—202°. Ziemlich löslich in heißem Eisessig und heißem Chloroform, fast unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. — Wird durch Reduktion mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Quecksilberoxyd in 2-[2-Benzoyl-phenyl]-3-phenyl-indazol übergeführt.

$C_6H_5 \cdot CO$ — $CO \cdot C_6H_5$; $\cdot N:N \cdot$

Benzophenon-⟨3 azo 3⟩-benzophenon, m-Azobenzophenon $C_{26}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 430). Aus 3-Amino-benzophenon (Bd. XIV, S. 81) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in kaltem Eisessig (POSNER, *B.* **35**, 2352). Durch Einw. von Quecksilberoxyd in Alkohol auf das ölige Produkt, das sich bei der Reduktion von m-Azoxybenzophenon (Syst. No. 2213) mit Schwefelammonium bildet (CARRÉ, *C. r.* **144**, 35; *Bl.* [4] **5**, 283; *A. ch.* [8] **19** [1910], 232). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 154—155° (E., W.; C.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig (P.).

$C_6H_5 \cdot CO$ — $CO \cdot C_6H_5$; $\cdot N:N \cdot$

Benzophenon-⟨4 azo 4⟩-benzophenon, p-Azobenzophenon $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-benzophenon (Bd. XIV, S. 81) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in kaltem Eisessig (POSNER, *B.* **35**, 2353). Aus p-Hydrazobenzophenon (Bd. XV, S. 620) mit Quecksilberoxyd in Alkohol (CARRÉ, *C. r.* **144**, 34; *Bl.* [4] **5**, 282; *A. ch.* [8] **19** [1910], 230). — Rote Blättchen (aus Eisessig oder Toluol). F: 217° (P.), 219° (C.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure, schwer in kaltem Toluol (C.).

Bis-phenylhydrazon $C_{38}H_{30}N_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Azobenzophenon beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CARRÉ, *C. r.* **144**, 34; *Bl.* [4] **5**, 282; *A. ch.* [8] **19** [1910], 230). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 130°.

2. Azoderivat des Desoxybenzoins $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 431).

ms-Benzolazo-desoxybenzoin[1] $C_{20}H_{16}ON_2$(?) $= C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$(?). Eine Verbindung $C_{20}H_{16}ON_2$(?), die als solches beschrieben wurde, s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

e) Azoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O$.

Chalkon-3.3'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)][2] $C_{35}H_{24}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.3'-Diamino-chalkon (Bd. XIV, S. 117) und β-Naphthol bei Gegenwart von Natriumacetat oder Soda (RUPE, WASSERZUG, *B.* **34**, 3529). — Ziegelrote Nädelchen (aus Eisessig).

OH — $\cdot CH:CH \cdot CO \cdot$ — OH ; $\cdot N:N$ — $N:N \cdot$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Desoxybenzoin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

2. Azoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Azoderivat des Cyclopentandions-(1.2) $C_5H_6O_2$ (Bd. VII, S. 552).

3-Benzolazo-cyclopentandion-(1.2) $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}$. Vgl. hierzu das 1-Phenylhydrazon des Cyclopentantrions-(1.2.3), Bd. XV, S. 180.

2. Azoderivat des Cyclohexandions-(1.3) $C_6H_8O_2$ (Bd. VII, S. 554).

2-p-Toluolazo-cyclohexandion-(1.3), p-Toluolazo-dihydroresorcin $C_{13}H_{14}O_2N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH_2$. Vgl. hierzu das 2-p-Tolylhydrazon des Cyclohexantrions-(1.2.3), Bd. XV, S. 514.

b) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Azoderivat des Benzoylacetaldehyds $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 679).

α-Benzolazo-benzoylacetaldehyd $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CHO$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-propan $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CHO$, Bd. XV, S. 181.

2. Azoderivate des Benzoylacetons $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 680).

α-Benzolazo-α-benzoyl-aceton $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-butan $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 181.

α-[4-Nitro-benzolazo]-α-benzoyl-aceton $C_{16}H_{13}O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-[4-nitro-phenylhydrazono]-α-phenyl-butan $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 474.

c) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Azoderivat des Indandions-(1.3) $C_9H_6O_2$ (Bd. VII, S. 694).

2-Benzolazo-indandion-(1.3), β-Benzolazo-α.γ-diketo-hydrinden $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. Vgl. hierzu Triketohydrinden-β-phenylhydrazon, Bd. XV, S. 181.

2. Azoderivat des 1-Phenyl-cyclohexandions-(3.5) $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot C_6H_7O_2$ (Bd. VII, S. 706).

4-Benzolazo-1-phenyl-cyclohexandion-(3.5), Benzolazo-phenyldihydroresorcin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}>CH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu das 4-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclohexantrions-(3.4.5), Bd. XV, S. 181.

d) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Azoderivat des Naphthochinons-(1.2) $C_{10}H_6O_2$ (Bd. VII, S. 709).

4-Benzolazo-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Leiten von Sauerstoff durch ein Gemisch von 1 Tl. 4-Benzolazo-1.2-dioxy-naphthalin (S. 198), 30 Tln. Alkohol und 2 Tln. Ätzkali, gelöst in 10 Tln. Wasser (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 85). — Schwefelgelbe Täfelchen (aus Äther). Schmilzt bei 250° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Benzin, leichter in Alkohol und Chloroform. Wird sehr leicht, schon durch Erwärmen mit alkoh. Alkali zu 4-Benzolazo-1.2-dioxy-naphthalin reduziert.

(Formel: O, :O, $N:N\cdot C_6H_5$)

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Azoderivat des 2.4-Dioxo-phenanthrenoktahydrids $C_{14}H_{14}O_2$ (Bd. VII, S. 735).

3-Benzolazo-2.4-dioxo-phenanthrenoktahydrid, Benzolazo-diketooktahydrophenanthren $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = [Formel: C_6H_4-Ring mit $CH_2\cdot CH_2$ — HC<CH—CH_2 / $CO\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)$>CO]. Vgl. hierzu 2.4-Dioxo-3-phenylhydrazono-phenanthrenoktahydrid, Bd. XV, S. 182.

e) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Azoderivat des Dibenzoylmethans $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 769).

α-Benzolazo-dibenzoylmethan $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)_2$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α.γ-diphenyl-propan $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)_2$, Bd. XV, S. 182.

2. Azoderivat des ω-Phenacetyl-acetophenons $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 773).

ω-Benzolazo-ω-phenacetyl-acetophenon $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α.δ-diphenyl-butan $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 182.

f) Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

Azoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$.

1. *Azoderivate des Anthrachinons* $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ (Bd. VII, S. 781).

Anthrachinon-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) (Syst. No. 2200) mit β-Naphthol (Kačer, Scholl, *B.* **37**, 4186). — Rote Krystalldrusen (aus Nitrobenzol). In konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löslich, die sich in der Hitze über Carminrot in Schmutziggelb verwandelt.

[Formel: Anthrachinon (CO, CO) mit $N:N$-Naphthyl, OH]

Anthrachinon-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{24}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Anthrachinondiazoniumsulfat-(1) mit α-Naphthol bei Gegenwart von Soda (Lauth, *C. r.* **137**, 663; *Bl.* [3] **29**, 1134; Kačer, Scholl, *B.* **37**, 4186). — Schokoladenbraunes Pulver. In konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich, die beim Erwärmen durch Violett in ein schmutziges Gelb übergeht (K., Sch.). Färbt Wolle braun (L.).

[Formel: Anthrachinon (CO, CO) mit $N:N$-Naphthyl·OH]

Anthrachinon-⟨2 azo 4⟩-phenol $C_{20}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumchlorid-(2) (Syst. No. 2200) und Phenol in Gegenwart von Natronlauge (Kaufler, *C.* **1904** I, 289). — Gelbrote Krystallmasse (aus Anisol). Schwärzt sich bei 290° und schmilzt einige Grade höher unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Anisol und Amylalkohol. Färbt Wolle und Seide gelb.

[Formel: Anthrachinon (CO, CO)·$N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$]

Anthrachinon-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumchlorid-(2) und β-Naphthol in Gegenwart von Natronlauge (K., *C.* **1904** I, 289). — Rote Nadeln (aus Anisol). F: 262—264°. Ziemlich löslich in Anisol und Nitrobenzol. Färbt Seide und Wolle rot.

[Formel: Anthrachinon (CO, CO)·$N:N$-Naphthyl, OH]

Anthrachinon-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{24}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumchlorid-(2) und α-Naphthol in Gegenwart von Natronlauge (K., *C.* **1904** I, 289). — Rote Krystallmasse (aus Anisol). F: ca. 278°. Ziemlich löslich in heißem Anisol und Nitrobenzol. Färbt Baumwolle und Seide rot.

[Formel: Anthrachinon (CO, CO)·$N:N$-Naphthyl·OH]

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Anthrachinon - ⟨2 azo 4⟩ - resorcin $C_{20}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumchlorid-(2) und überschüssigem Resorcin (Bd. VI, S. 796) in Gegenwart von Natronlauge (K., *C.* **1904** I, 289). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 261—263° (Zers.). Ziemlich schwer löslich. Färbt Seide und Wolle orangerot. — Das Natriumsalz ist braunviolett gefärbt.

1.4-Bis-benzolazo-anthrachinon $C_{26}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Bis-phenylhydrazino-10-oxy-anthron-(9) bezw. 1.4-Bis-phenylhydrazino-9.10-dioxy-anthracen (Bd. XV, S. 622) durch methylalkoholische Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 204411; *C.* **1909** I, 482). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: ca. 240°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

Anthrachinon - 1.5 - bis - [⟨azo 1⟩ - naphthol-(2)] $C_{34}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) (Syst. No. 2200) mit β-Naphthol in sehr verd. Natronlauge (Kačer, Scholl, *B.* **37**, 4187). — Grün metallisch glänzende Krystalle (aus Nitrobenzol). In konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Anthrachinon-1.5-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] $C_{34}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der der vorhergehenden Verbindung (K., Sch., *B.* **37**, 4187). — Krystalle (aus viel siedendem Nitrobenzol oder warmem Phenylhydrazin). In konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich.

2. *Azoderivate des Phenanthrenchinons* $C_{14}H_8O_2$ (Bd. VII, S. 796).

Phenanthrenchinon - 2.7 - bis - [⟨azo 1⟩ - naphthol-(2)] $C_{34}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1 g 2.7-Diamino-phenanthrenchinon (Bd. XIV, S. 221) und kuppelt mit 1,2 g β-Naphthol in verdünnter alkalischer Lösung (Litthauer, *B.* **26**, 850). — Grünes metallglänzendes Pulver.

Phenanthrenchinon-2.7-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] $C_{34}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1 g 2.7-Diamino-phenanthrenchinon und kuppelt mit 1,2 g α-Naphthol in verdünnter alkalischer Lösung (L., *B.* **26**, 850). — Grünes metallglänzendes Pulver.

Phenanthrenchinon - 2.7 - bis - [⟨azo 4⟩ - resorcin] $C_{26}H_{16}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1 g 2.7-Diamino-phenanthrenchinon und gießt die Lösung bei 0° in eine verdünnte alkalische Lösung von 1 g Resorcin (Bd. VI, S. 796) (L., *B.* **26**, 849). — Dunkelgrünes metallglänzendes Pulver. In Soda mit gelblichbrauner Farbe löslich.

3. Azoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Azoderivat einer Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_3$.

3.5-Bis-benzolazo-1.1-dimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Bis-benzolazo-filicinsäure $C_{20}H_{18}O_3N_4 = (CH_3)_2C<\begin{matrix}CO\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)\\CO\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. Vgl. dazu 3.5-Bis-phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-cyclohexanpentons-(2.3.4.5.6), Bd. XV, S. 184.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

b) Azoderivat einer Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_3$.

α-Benzolazo-tribenzoylmethan $C_{28}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(CO \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Neben *α.γ*-Dioxo-*β*-benzoylphenylhydrazono-*α.γ*-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 253) aus dem Benzoldiazoäther der Enolform des Tribenzoylmethans $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2193) durch Erhitzen im Vakuum auf 100° oder auch durch Erwärmen mit absol. Äther im Druckrohr auf 100°; man schüttelt mehrmals mit wenig Äther aus und trennt nach raschem Abdestillieren des Äthers durch fraktionierte Krystallisation aus Aceton (DIMROTH, HARTMANN, *B.* 41, 4021). — Rubinrote Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei 164° unter Umlagerung in *α.γ*-Dioxo-*β*-benzoylphenylhydrazono-*α.γ*-diphenyl-propan. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Aceton, schwerer in Alkohol und Äther. Läßt sich durch Zinkstaub und Salmiak in Gegenwart von Aceton zu einer Hydrazoverbindung reduzieren, die sich an der Luft in *α*-Benzolazo-tribenzoylmethan zurückverwandelt. Ätherische Salzsäure oder, weniger rasch, ätherisches Ammoniak bewirkt Umwandlung in *α.γ*-Dioxo-*β*-benzoylphenylhydrazono-*α.γ*-diphenyl-propan. Wird durch Natriumäthylat in Gegenwart von Alkohol unter Bildung von Benzoesäureester und *α.γ*-Dioxo-*β*-phenylhydrazono-*α.γ*-diphenyl-propan (Benzolazo-dibenzoylmethan) (Bd. XV, S. 182) zersetzt.

4. Azoderivat einer Tetraoxo-Verbindung.

5-Benzolazo-1.1-dimethyl-3-[butylon-(3¹)]-cyclohexantrion-(2.4.6), Benzolazo-butyrylfilicinsäure, „Benzolazo-filicinsäurebutanon" $C_{18}H_{20}O_4N_2 =$ $(CH_3)_2C{<}{CO\text{——}CH(N:N \cdot C_6H_5) \atop CO \cdot CH(CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5)}{>}CO$. Vgl. hierzu das 5-Phenylhydrazon des 1.1-Dimethyl-3-[butylon-(3¹)]-cyclohexantetrons-(2.4.5.6), Bd. XV, S. 184.

5. Azoderivat einer Hexaoxo-Verbindung.

Bis-[5-benzolazo-2.4.6-trioxo-3.3-dimethyl-cyclohexyl]-methan, Methylen-bis-benzolazofilicinsäure $C_{29}H_{28}O_6N_4 = \left[OC{<}{C(CH_3)_2\text{————}CO \atop CH(N:N \cdot C_6H_5) \cdot CO}{>}CH\text{—}\right]_2CH_2$. Vgl. hierzu Bis-[2.4.6-trioxo-5-phenylhydrazono-3.3-dimethyl-cyclohexyl]-methan, Bd. XV, S. 185.

E. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.

1. *Azoderivate des 2-Oxy-benzaldehyds (Salicylaldehyds)* $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 31).

5-Benzolazo-salicylaldehyd[1] $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2193) in eine konzentrierte Lösung von Salicylaldehyd in der gerade nötigen Menge Natronlauge; man löst den gebildeten Niederschlag in verd. Natronlauge und fällt die Lösung durch Essigsäure (TUMMELEY, *A.* 251, 182). Durch langsames Eintröpfeln von Chloroform in eine alkal. Lösung von 4-Oxy-azobenzol (S. 96) bei 55—60° (BORSCHE, *B.* 33, 1325). — Schwefelgelbe Blättchen oder Nädelchen (aus Alkohol). F: 128° (T.; B.).

CHO
$C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ ⟨ring⟩ $\cdot OH$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 31.

Leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform, Benzol (T.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: AUWERS, MANN, *B.* **33**, 1309. — Liefert mit Acetophenon (Bd. VII, S. 271) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge 5-Benzolazo-2-oxy-chalkon (S. 219) (B.). Gibt bei mehrstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 5-Benzolazo-2-acetoxy-benzaldehyd (s. u.) (T.). — Natriumsalz. Rote Blättchen (T.). — Bleisalz. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure) (T.).

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylaldehyd $C_{13}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und Salicylaldehyd in ätzalkalischer Lösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 398). — Bräunliche Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 141°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylaldehyd $C_{13}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd in wäßr. Sodalösung, die etwas Natronlauge enthält (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1262). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 192—193°. Löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Eisessig mit rötlichgelber Farbe. Löst sich in Alkali mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Absorptionsspektrum: H., M.

5-Benzolazo-2-acetoxy-benzaldehyd $C_{15}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 5-Benzolazo-salicylaldehyd (S. 216) mit Essigsäureanhydrid (TUMMELEY, *A.* **251**, 183). — Gelbe Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 103°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzaldehyd] $C_{15}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylaldehyd (s. o.) mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (H., M., *Soc.* **91**, 1263). — Gelbe Knötchen (aus Eisessig). F: 150°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Benzol, leicht in Chloroform und Aceton mit gelblichroter Farbe.

5-Benzolazo-salicylaldehyd-anil $C_{19}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 5-Benzolazo-salicylaldehyd (S. 216) in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Anilin (BORSCHE, *B.* **33**, 1327). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°.

5-Benzolazo-salicylaldoxim $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Benzolazo-salicylaldehyd (S. 216) und Hydroxylamin (TUMMELEY, *A.* **251**, 183). — Braunrote Nadeln. F: 147°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

5-Benzolazo-salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Benzolazo-salicylaldehyd (S. 216) und Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (TUMMELEY, *A.* **251**, 183; BORSCHE, *B.* **33**, 1326). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 198—199° (B.), 200° (T.). Unlöslich in Wasser (T.).

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{19}H_{15}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylaldehyd (s. o.) und Phenylhydrazin (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 398). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 192°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylaldehyd-phenylhydrazon $C_{19}H_{15}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man suspendiert fein gepulverten [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylaldehyd (s. o.) nebst geschmolzenem Natriumacetat in Eisessig und fügt eine Lösung von Phenylhydrazinacetat in Eisessig hinzu (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1263). — Tiefrote Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 235—240° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol mit gelber Farbe; löslich in alkoh. Kali mit purpurblauer Farbe. Absorptionsspektrum: H., M.

Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) $C_{14}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von m.m'-Azoxybenzaldehyd (Syst. No. 2213) mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 110° (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3473, 3801; ALWAY, BONNER, *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1112). — Gelb bis gelbbraun. F: 163° (H., W.), 165° (korr.) (A., B.). Schwer löslich in kalten Lösungen von Alkalicarbonaten, verd. Ammoniak und verd. Alkalihydroxyden mit gelber bis orange Farbe, leicht löslich in konz. Alkalihydroxyden und konz. Ammoniak und in heißen Lösungen von Alkalicarbonaten mit brauner bis tiefroter Farbe (A., B.). Die alkalische Lösung färbt Seide und Wolle orange (A., B.). — $NaC_{14}H_9O_3N_2$. Ziegelrote Krystalle. Wird durch Wasser zerlegt (H., W.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Monoanil $C_{20}H_{15}O_2N_3 = C_{13}H_9O_2N_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) (S. 217), gelöst in Soda, mit einer wäßr. Lösung von Anilin (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3474; vgl. ALWAY, BONNER, *Am. Soc.* **27**, 1114). Durch Erwärmen von 2 g Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) mit 5 ccm Anilin auf 110° und Fällen des Reaktionsproduktes, gelöst in siedendem Benzol, mit 95%igem Alkohol (A., B., *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1114). — Gelbe Krystalle (aus 95%igem Alkohol). F: 126—130° (A., B.), 128° (H., W., *B.* **36**, 3474).

Dianil $C_{26}H_{20}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 2 g Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) (S. 217) mit 5 ccm Anilin auf 110° und Fällen des Reaktionsproduktes, gelöst in siedendem Benzol, mit absol. Alkohol (ALWAY, BONNER, *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1113). — Gelbe Krystalle. F: 141° (korr.). Wird durch wäßr. Alkohol in Anilin und das Monoanil (s. o.) gespalten.

Monoxim $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_{13}H_9O_2N_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch kurzes Erwärmen einer mit Soda übersättigten Lösung von 0,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid mit einer sodaalkalischen Lösung von 1,5 g Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) (S. 217) (HUMAN, Dissert. [Basel 1904], S. 41; H., WEIL, *B.* **36**, 3473). — Gelbe Krystalle. F: 185°.

Dioxim $C_{14}H_{12}O_3N_4 = HO \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von 0,6 g Natriumsalz des Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyds (?) (S. 217) mit einer Lösung von 0,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid und 0,8 g Ätznatron auf dem Wasserbad (ALWAY, BONNER, *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1113). — Gelbbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 207—211° (korr.).

Bis-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}ON_6 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) (S. 217) mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (A., B., *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1113). — Braune Krystalle. F: 234° (korr.).

Mono-[4-sulfo-phenylhydrazon] $C_{20}H_{16}O_5N_4S = C_{13}H_9O_2N_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch gelindes Erwärmen einer alkal. Lösung von 1,5 g Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) (S. 217) mit einer Lösung von 1,5 g Phenylhydrazinsulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 639) in wäßr. Pottasche (HUMAN, Dissert. [Basel 1904], S. 44; H., WEIL, *B.* **36**, 3474). — $K_2C_{20}H_{14}O_5N_4S$. Ziegelrot.

Azin $C_{28}H_{20}O_4N_6 = C_{13}H_9O_2N_2 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_{13}H_9O_2N_2$. *B.* Durch Versetzen einer sodaalkalischen Lösung von 1,3 g Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd (?) (S. 217) mit einer heißen, mit Soda übersättigten Lösung von Hydrazinsulfat (H., Dissert. [Basel 1904] S. 40; H., W., *B.* **36**, 3473). — Gelber Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300° (H.).

Benzaldehyd-⟨4 azo 5⟩-salicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) durch Kuppeln mit Salicylaldehyd in alkoh. Lösung (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 123). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180°.

CHO
OHC·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

2. *Azoderivate des 3-Oxy-benzaldehyds* $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 58).

[3-Methoxy-benzaldehyd]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-methoxy-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 234) durch Diazotieren und Vermischen der Diazoniumsalzlösung mit einer alkal. β-Naphthollösung (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, *B.* **42**, 3101). — F: 212°.

OH O·CH₃
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CHO

[3-Methoxy-benzaldoxim]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Amino-3-methoxy-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 234) durch Diazotieren und Vermischen der Diazoniumsalzlösung mit alkal. β-Naphthollösung (K., J.-J., *B.* **42**, 3101). — $NaC_{18}H_{14}O_3N_3$. Krystalle mit Kupferglanz (aus Alkohol). F: 229—230°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Färbt Seide und Wolle rötlich.

OH O·CH₃
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH:N·OH

2. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. *Azoderivate des 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyds* $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 98).

5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Benzolazo-2-oxy-m-toluylaldehyd[1]) $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) und Benzol-

CH₃
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH
CHO

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

diazoniumchlorid in alkal. Lösung (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2099). Aus 4-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 130) und Chloroform in alkal. Lösung bei 50—60° (BOR., BOL.). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76°. — Gibt in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung mit Acetophenon 5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-chalkon (s. u.).

Anil $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 5-Benzolazo-2-oxy-m-toluylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung (BOR., BOL., *B.* **34**, 2100). — Braungelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 77—78°.

α-Naphthylimid $C_{24}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH:N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 5-Benzolazo-2-oxy-m-toluylaldehyd in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin (BOR., BOL., *B.* **34**, 2100). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol — Chloroform). F: 158—160°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform.

Phenylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 5-Benzolazo-2-oxy-m-toluylaldehyd in alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin (BOR., BOL., *B.* **34**, 2100). — Gelbrote Blättchen. F: 147—148°.

2. ***Azoderivate des 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyds*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 101).

5-Benzolazo-2-oxy-4-methyl-benzaldehyd, 5-Benzolazo-2-oxy-p-toluylaldehyd [1]) $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) und Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2104). — Rotbraune krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). F: 143—144°.

CH3
·N:N· ·OH
CHO

Phenylhydrazon $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5-Benzolazo-2-oxy-p-toluylaldehyd und Phenylhydrazin (BOR., BOL., *B.* **34**, 2104). — Hellbraune Blätter (aus Alkohol). F: 123—125°.

b) Azoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_2$.

4-Benzolazo-2-propionyl-naphthol-(1) $C_{19}H_{16}O_2N_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und einer alkal. Lösung von 2-Propionyl-naphthol-(1) (Bd. VIII, S. 152) unterhalb 4° (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 96). — Gelbrote Krystalle (aus Äther). F: 110°. Löslich in Alkohol und Äther; löslich in Alkalien mit gelbroter, in heißer konzentrierter Salzsäure mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

OH
·CO·C2H5
N:N·

c) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Azoderivat des ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenons** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 191).

ω-[5-Benzolazo-2-oxy-benzal]-acetophenon, 5-Benzolazo-2-oxy-chalkon [2]) $C_{21}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Benzolazo-salicylaldehyd (S. 216) und Acetophenon in alkoholisch-wäßriger Natronlauge (BORSCHE, *B.* **33**, 1327). Aus ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon (Bd. VIII, S. 191) und Diazobenzol in alkal. Lösung (B.). — Orangerote Krystallwarzen (aus Alkohol + Chloroform). F: 187—188° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in heißem Benzol. — Natriumsalz. Granatrote Blätter mit grünem Metallreflex. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol. Wird durch Kohlensäure zerlegt.

OH
·CO·CH:CH·
N:N·C6H5

2. **Azoderivat des ω-[2-Oxy-3-methyl-benzal]-acetophenons** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

ω-[5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-benzal]-acetophenon, 5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-chalkon [1]) $C_{22}H_{18}O_2N_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus 5-Benzolazo-2-oxy-m-toluylaldehyd (S. 218) und Acetophenon in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2102). — Rotgelbes Krystallmehl (aus Chloroform + Alkohol). F: 180—181° (Zers.).

HO CH3
·CO·CH:CH·
N:N·C6H5

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

2. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_3$.

1. *Azoderivat des 3-Oxy-o-chinons* $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 231).

4 bezw. 6-Benzolazo-3-oxy-o-chinon-oxim-(2) $C_{12}H_9O_3N_3$, Formel I bezw. II. Vgl. hierzu das 5-Oxim-3-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6), Bd. XV, S. 183.

I. O, :N·OH, ·OH, N:N·C_6H_5 II. OH, :N·OH, :O, N:N·C_6H_5 III. O, :N·OH, ·OH, N:N, CH_3, ·CH_3, CH_3 IV. OH, :N·OH, :O, N:N, CH_3, ·CH_3, CH_3

Pseudocumol-⟨5 azo 4⟩-bezw.-⟨5 azo 6⟩-[3-oxy-o-chinon-oxim-(2)] $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel III bezw. IV. Vgl. hierzu das 5-Oxim-3-[2.4.5-trimethyl-phenylhydrazon] des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6), Bd. XV, S. 556.

2. *Azoderivat des 4-Oxy-o-chinons bezw. des 2-Oxy-p-chinons* $C_6H_4O_3 = HO\cdot C_6H_3(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 232 bezw. S. 234).

3-Benzolazo-4-oxy-o-chinon-oxim-(1) bezw. 3-Benzolazo-2-oxy-p-chinon-oxim-(1) $C_{12}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formeln. Vgl. hierzu das 6-Oxim-4-phenylhydrazon des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6), Bd. XV, S. 183.

N·OH, :O, ·N:N·C_6H_5, OH bezw. N·OH, ·OH, ·N:N·C_6H_5, O

2. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_3$.

1. *Azoderivate des 2.4-Dioxy-benzaldehyds* $C_7H_6O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 241).

5-Benzolazo-2.4-dioxy-benzaldehyd, 5-Benzolazo-resorcylaldehyd[1] $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Resorcylaldehyd und Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2098). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Verharzt leicht.

CHO, ·N:N·, ·OH, OH

Phenylhydrazon $C_{19}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 5-Benzolazo-resorcylaldehyd in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin (BOR., BOL., *B.* **34**, 2099). — Schwarzbraune Nädelchen (aus viel Alkohol). F: 217° (Zers.). Löslich in Ätzalkalien mit blaustichig roter Farbe.

2. *Azoderivat des 3.4-Dioxy-benzaldehyds* $C_7H_6O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CHO$ (Bd. VIII, S. 246).

x.x-Bis-benzolazo-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd (?), Bis-benzolazo-vanillin (?) $C_{20}H_{16}O_3N_4(?) = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CHO(?)$. Eine aus Vanillin und Diazobenzol in alkal. Lösung erhaltene Verbindung $C_{20}H_{16}O_3N_4(?)$ s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193.

b) Azoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_3$.

α-[4-Nitro-benzolazo]-α-[2-methoxy-benzoyl]-aceton $C_{17}H_{15}O_5N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-[4-nitro-phenylhydrazono]-α-[2-methoxy-phenyl]-butan $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(CO\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$, Bd. XV, S. 476.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Resorcylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 241.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

c) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3$.

1. *Azoderivat des 3-Oxy-naphthochinons-(1.2)* $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 298).

4-Benzolazo-3-oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C:N\cdot OH}_{C(N:N\cdot C_6H_5):C\cdot OH}$. Vgl. hierzu 2.4-Dioxo-3-oximino-1-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 184.

2. *Azoderivate des 4-Oxy-naphthochinons-(1.2)* $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 300).

3-Benzolazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{16}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{—}CO}_{C(OH):C\cdot N:N\cdot C_6H_5}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 183.

[2- und 4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)] $C_{16}H_9O_5N_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{—}CO}_{C(OH):C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-[2- und 4-nitro-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 456 bezw. 475.

3-o-Toluolazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{—}CO}_{C(OH):C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-o-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 498.

3-p-Toluolazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{—}CO}_{C(OH):C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-p-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 515.

3-β-Naphthalinazo-4-oxy-naphthochinon-(1.2) $C_{20}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\text{—}CO}_{C(OH):C\cdot N:N\cdot C_{10}H_7}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-β-naphthylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 570.

3. *Azoderivate des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4)* $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 300).

3-Benzolazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_5}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 183.

[2- und 4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)] $C_{16}H_9O_5N_3 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-[2- und 4-nitro-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 456 bezw. 475.

3-o-Toluolazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-o-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 498.

3-p-Toluolazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot C\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-p-tolylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 515.

3-β-Naphthalinazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) $C_{20}H_{12}O_3N_2 = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot C\cdot N:N\cdot C_{10}H_7}$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-β-naphthylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 570.

4. *Azoderivat des 1-Oxy-naphthochinons-(2.3)* $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_{10}H_5(:O)_2$.

4-Benzolazo-1-oxy-naphthochinon-(2.3)-oxim-(2) $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)\text{———}C:N\cdot OH}_{C(N:N\cdot C_6H_5)\cdot CO}$. Vgl. hierzu 2.4-Dioxo-3-oximino-1-phenylhydrazono-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 184.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Azoderivat des 2.5-Dioxy-chinons $C_6H_4O_4 = (HO)_2C_6H_2(:O)_2$ (Bd. VIII, S. 377).

2.5 - Dioxy - chinon - bis - diazosulfonsäure - (3.6) $C_6H_4O_{10}N_4S_2$ = $HO_3S\cdot N:N\cdot C<{C(OH)\cdot CO \atop CO\cdot C(OH)}>C\cdot N:N\cdot SO_3H$ ist desmotrop mit Trichinoyl-p-dihydrazon-N.N'-disulfonsäure, Bd. VII, S. 908.

2. Azoderivat des 2.4.6-Trioxy-butyrophenons $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3.5 - Bis - benzolazo - 2.4.6 - trioxy - butyrophenon, 4.6 - Bis - benzolazo - 2 - butyryl - phloroglucin $C_{22}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) auf Filixsäure (Bd. VIII, S. 576) in alkoh. Lösung (BOEHM, *A.* **318**, 299). Durch Einw. von Diazoaminobenzol, gelöst in Alkohol, auf Filmaron (Bd. VIII, S. 577), gelöst in Äther (KRAFT, *C.* **1903** I, 1090; *Ar.* **242**, 497). — Rote Nadeln aus Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Krystallessigsäure, die bei 100° entweicht. F: 234—235° (K.), 235° (B.). Schwer löslich (B.).

$CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$; HO, OH; $C_6H_5\cdot N:N$, $N:N\cdot C_6H_5$; OH

3. Azoderivate des 2.4.6-Trioxy-3-methyl-butyrophenons $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)_3C_6H(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 400).

5-Benzolazo-2.4.6-trioxy-3-methyl-butyrophenon, 6 - Benzolazo - 2 - methyl - 4 - butyryl - phloroglucin $C_{17}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) auf Flavaspidsäure (Bd. VIII, S. 571) in alkoh. Lösung (BOEHM, *A.* **318**, 290). Bei der Einw. von Diazoaminobenzol auf Filmaron (Bd. VIII, S. 577) in Tetrachlorkohlenstoff (KRAFT, *C.* **1903** I, 1090; *Ar.* **242**, 498). Beim Digerieren von Phloraspin (Syst. No. 4865) mit Diazoaminobenzol in Alkohol (B., *A.* **329**, 339). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 181° (K.), 181—182° (B., *A.* **318**, 290). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (B., *A.* **318**, 290). — Gibt in alkoh. Suspension beim Erwärmen mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure Anilin, Buttersäureäthylester und 4-Amino-2-methyl-phloroglucin (Bd. XIII, S. 828) (B., *A.* **318**, 291).

CH_3; HO, OH; $C_6H_5\cdot N:N$, $CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$; OH

5 - Benzolazo - 2.6 - dioxy - 4 - methoxy - 3 - methyl - butyrophenon, 6 - Benzolazo - 2 - methyl - 4 - butyryl - phloroglucin - 1 - methyläther, Benzol - azo - aspidinol $C_{18}H_{20}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Aspidinol (Bd. VIII, S. 400) und Diazoaminobenzol in alkoh. Lösung (B., *A.* **318**, 250). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Ligroin und Petroläther.

CH_3; $CH_3\cdot O$, OH; $C_6H_5\cdot N:N$, $CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$; OH

b) Azoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$.

α - Benzolazo - α - [2.4 - diäthoxy - benzoyl] - aceton $C_{20}H_{22}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-[2.4-diäthoxy-phenyl]-butan $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$, Bd. XV, S. 220.

c) Azoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_4$.

3 - Benzolazo - 2.6 - dioxy - 4 - methoxy - benzophenon, Benzol-azo-cotoin $C_{20}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzol-diazoniumsulfat auf Cotoin (Bd. VIII, S. 419) in verd. Sodalösung (PERKIN, MARTIN, *Soc.* **71**, 1149). Aus Cotoin und Diazo-

HO $N:N\cdot C_6H_5$; CO, $O\cdot CH_3$; HO

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

amino-benzol in warmer alkoholischer Lösung (BOEHM, *A.* **329**, 278). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 183—184° (P., M.; B.). Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Essigsäure; löslich in verd. Alkalien mit orangegelber Farbe (P., M.).

3 - Benzolazo - 4 - methoxy - 2.6 - diacetoxy - benzophenon, Benzol-azo-cotoin-diacetat $C_{24}H_{20}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 Tl. Benzol-azo-cotoin (S. 222) mit 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat und 4 Tln. Essigsäureanhydrid (PERKIN, MARTIN, *Soc.* **71**, 1150). — Scharlachrote prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°.

$CH_3\cdot CO\cdot O$ $N:N\cdot C_6H_5$
$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(\ldots)\cdot O\cdot CH_3$
$CH_3\cdot CO\cdot O$

3 - o - Toluolazo - 2.6 - dioxy - 4 - methoxy - benzophenon, o - Toluol - azo - cotoin $C_{21}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cotoin (Bd. VIII, S. 419), gelöst in verd. Soda, durch Einw. von o-Toluoldiazoniumsulfat (P., M., *Soc.* **71**, 1150). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 203—204°.

CH_3
HO $N:N\cdot C_6H_4$
$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(\ldots)\cdot O\cdot CH_3$
HO

3 - p - Toluolazo - 2.6 - dioxy - 4 - methoxy - benzophenon, p-Toluol-azo-cotoin $C_{21}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von p-Toluoldiazoniumsulfat auf Cotoin in sodaalkalischer Lösung (P., M., *Soc.* **71**, 1150). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 207—208°.

HO $N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(\ldots)\cdot O\cdot CH_3$
HO

d) Azoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_4$.

ms - Benzolazo - 3.5 - dimethoxy - dibenzoylmethan, ω-Benzolazo-3.5-dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-γ-[3.5-dimethoxy-phenyl]-propan, Bd. XV, S. 221.

4. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_5$.

3.5 - Bis - benzolazo - 2.4.6 - trioxy - β - [4 - oxy - phenyl] - propiophenon, Bis - benzolazo - phloretin $C_{27}H_{22}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Benzoldiazoniumsulfat auf Phloretin (Bd. VIII, S. 498), gelöst in Soda (PERKIN, MARTIN, *Soc.* **71**, 1151). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). F: 254—256° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Nitrobenzol; löslich in verd. Alkalien mit orangeroter Farbe.

$C_6H_5\cdot N:N$ OH
$HO\cdot C_6(\ldots)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$
$C_6H_5\cdot N:N$ OH

Monoacetat $C_{29}H_{24}O_6N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_{15}H_8O(OH)_3(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Bis-benzolazo-phloretin (s. o.) mit wasserfreiem Natriumacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid (P., M., *Soc.* **71**, 1152). — Orangerote Nadeln (aus Essigsäure). F: 217° bis 219°. Schwer löslich in Essigsäure; löslich in heißen verdünnten Alkalien.

3.5-Bis-o-toluolazo-2.4.6-trioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon, Bis - o - toluol-azo-phloretin $C_{29}H_{26}O_5N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6(OH)_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem o-Toluoldiazoniumsulfat auf Phloretin (Bd. VIII, S. 498) in sodaalkalischer Lösung (P., M., *Soc.* **71**, 1152). — Rote Nadeln. F: 250—251°.

3.5-Bis-p-toluolazo-2.4.6-trioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon, Bis-p-toluol-azo-phloretin $C_{29}H_{26}O_5N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6(OH)_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem p-Toluoldiazoniumsulfat auf Phloretin in sodaalkalischer Lösung (P., M., *Soc.* **71**, 1151). — F: 250—251° (Zers.).

b) Azoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_5$.

ms - Benzolazo - 2.4.6 - trimethoxy-dibenzoylmethan, ω-Benzolazo-2.4.6-trimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{24}H_{22}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. Vgl. hierzu α.γ - Dioxo - β - phenylhydrazono - α - phenyl - γ - [2.4.6 - trimethoxy-phenyl]-propan, Bd. XV, S. 229.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5. Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_6$.

3.5-Bis-benzolazo-2.4.6.3'.4'-pentaoxy-benzophenon, 3.5-Bis-benzolazo-maclurin [1]) $C_{25}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer alkal. Lösung von Maclurin (Bd. VIII, S. 538) mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsulfat (BEDFORD, PERKIN, *Soc.* 67, 934). — Lachsfarbene Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen gegen 276—277° unter Zersetzung (P., *Soc.* 71, 188). Fast unlöslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Essigsäure, leichter in Nitrobenzol; löslich in verd. Alkali mit orangeroter Farbe (B., P.).

$C_6H_5 \cdot N:N$ OH, OH; HO·⟨⟩·CO·⟨⟩·OH; $C_6H_5 \cdot N:N$ OH

3.5-Bis-[4-nitro-benzolazo]-2.4.6.3'.4'-pentaoxy-benzophenon, 3.5-Bis-[4-nitro-benzolazo]-maclurin [1]) $C_{25}H_{16}O_{10}N_6 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6(OH)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Maclurin in alkal. Lösung und 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) (BEDFORD, PERKIN, *Soc.* 67, 934). — Schokoladefarbene Nädelchen (aus Nitrobenzol + Essigsäure).

Triacetat des 3.5-Bis-benzolazo-2.4.6.3'.4'-pentaoxy-benzophenons, Triacetat des 3.5-Bis-benzolazo-maclurins [1]) $C_{31}H_{24}O_9N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{13}H_3O(OH)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Bis-benzolazo-maclurin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (PERKIN, *Soc.* 71, 187). — Orangegelbe Nadeln (aus Cumol). Schmilzt bei 240—243° unter Zersetzung. Schwer löslich in kochender Essigsäure und Cumol.

3.5-Bis-o-toluolazo-2.4.6.3'.4'-pentaoxy-benzophenon, 3.5-Bis-o-toluolazo-maclurin [1]) $C_{27}H_{22}O_6N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6(OH)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Maclurin (Bd. VIII, S. 538) in alkal. Lösung und 2 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumsulfat (BEDFORD, PERKIN, *Soc.* 67, 934). — Lachsfarbene Nadeln (aus Nitrobenzol).

3.5-Bis-p-toluolazo-2.4.6.3'.4'-pentaoxy-benzophenon, 3.5-Bis-p-toluolazo-maclurin [1]) $C_{27}H_{22}O_6N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2C_6(OH)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Maclurin in alkal. Lösung und 2 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumsulfat (B., P., *Soc.* 67, 934). — Krystallisiert ähnlich wie 3.5-Bis-o-toluolazo-maclurin (s. o.).

b) Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_6$.

Azoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_6$.

1. *Azoderivate des 2.4.6-Trioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenons* $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 543).

3.5-Bis-benzolazo-2.4.6-trioxy-ω-[3-oxy-4-methoxy-benzal]-acetophenon, 3'.5'-Bis-benzolazo-3.2'.4'.6'-tetraoxy-4-methoxy-chalkon [2]), **Bis-benzolazo-hesperetin** $C_{28}H_{22}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hesperetin (Bd. VIII, S. 544), gelöst in verd. Sodalösung, und überschüssigem Benzoldiazoniumsulfat; man kocht das erhaltene Produkt mit Essigsäureanhydrid und zerlegt das gebildete Acetat (s. u.) durch Kochen mit verdünntem alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 73, 1032). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol + Alkohol). Sintert bei 240° und schmilzt bei 246—247° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in heißem Nitrobenzol. Löst sich in Alkalien mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit scharlachroter Farbe.

$C_6H_5 \cdot N:N$ OH, OH; HO·⟨⟩·CO·CH:CH·⟨⟩·O·CH_3; $C_6H_5 \cdot N:N$ OH

Monoacetat $C_{30}H_{24}O_7N_4 = (C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{15}H_5O(OH)_3(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Aus Bis-benzolazo-hesperetin (s. o.) und kochendem Essigsäureanhydrid (P., *Soc.* 73, 1033). — Ockerfarbene Nadeln (aus Essigsäure). F: 240—242°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kochendem Eisessig.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Maclurin" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 539.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. *Azoderivat des 2.4.6.2'-Tetraoxy-dibenzoylmethans* $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 546).

ms-Benzolazo-2.4.6-trimethoxy-2'-äthoxy-dibenzoylmethan, ω-Benzolazo-2.4.6-trimethoxy-ω-[2-äthoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{26}H_{26}O_6N_2$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-[2-äthoxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan, Bd. XV, S. 231.

3. *Azoderivat des 2.4.6.4'-Tetraoxy-dibenzoylmethans* $C_{15}H_{12}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 546).

ms-Benzolazo-2.4.6.4'-tetramethoxy-dibenzoylmethan, ω-Benzolazo-2.4.6-trimethoxy-ω-anisoyl-acetophenon $C_{25}H_{24}O_6N_2$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-[4-methoxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan, Bd. XV, S. 231.

6. Azoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung mit 7 Sauerstoffatomen.

ms-Benzolazo-2.4.6.3'-tetramethoxy-4'-äthoxy-dibenzoylmethan, ω-Benzolazo-2.4.6-trimethoxy-ω-[3-methoxy-4-äthoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{27}H_{28}O_7N_2$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH[CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5)] \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan, Bd. XV, S. 232.

7. Azoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung mit 8 Sauerstoffatomen.

5.5'-Bis-benzolazo-2.4.2'.4'-tetraoxy-6.6'-dimethoxy-3.3'-dibenzoyl-diphenylmethan, Bis-benzolazo-methylendicotoin $C_{41}H_{32}O_8N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methylendicotoin (Bd. VIII, S. 574) durch Erwärmen in Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (BOEHM, *A.* **329**, 277). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 246°.

$C_6H_5 \cdot N:N$ O·CH$_3$ CH$_3$·O N:N·C_6H_5
HO·⟨ ⟩—CH$_2$—⟨ ⟩·OH
$C_6H_5 \cdot OC$ OH HO CO·C_6H_5

F. Azoderivate der Carbonsäuren.

1. Azoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Azoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Derivate von $C_6H_4(CO_2H) \cdot N:NH$ (CO₂H und ·N:NH in ortho-Stellung am Benzolring)

2-Benzolazo-benzoesäure, Azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anilin (Bd. XII, S. 59) und 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) in Gegenwart von Eisessig (FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* **147**, 982). Der (nicht näher untersuchte) Methylester entsteht, wenn man Anthranilsäure-methylester (Bd. XIV, S. 317) in Eisessig mit Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) 2—3 Tage bei 30—40° stehen läßt und schließlich 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; man verseift den Ester durch alkoh. Kali auf dem Wasserbade und reinigt die Säure durch Überführung in das Bariumsalz (F., *Bl.* [4] **1**, 219). Azobenzol-carbonsäure-(2) entsteht auch

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

bei der Oxydation von 2-Methyl-azobenzol (S. 61) mit Natriumdichromat in Eisessig (JACOBSON, *A.* **367**, 327). Durch Oxydation von 2-Phenyl-indazol (Syst. No. 3473) mit Chromsäure und Eisessig (PAAL, *B.* **24**, 3060). — Rote Nadeln (aus Alkohol), rote Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 95° (P.), 92—93° (J.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (P.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Azobenzol und Kohlendioxyd (P.). Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Hydrazobenzol-carbonsäure-(2) (Bd. XV, S. 625) reduziert (P.). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol entsteht Benzidin-carbonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 539) (P.). Wird durch Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid in Chloroform bei —10° und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Wasser in 2-Phenyl-5-chlor-indazolon (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3567) und (nicht rein isoliertes) 2-Phenyl-7-chlor-indazolon übergeführt (F., *C. r.* **142**, 1154; **143**, 910; **149**, 1136; *Bl.* [4] **1**, 207, 226, 228). Gibt in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, zuletzt bei Siedetemperatur, den salzsauren Methylester der Benzidin-carbonsäure-(3), 4-Chlor-anilin und andere Produkte (J.). — $AgC_{13}H_9O_2N_2$. Gelbe Nadeln (P.).

Cl· ... CO ... N·C_6H_5 ... NH

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-benzoesäure, 4'-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2-Nitroso-benzoesäure mit Eisessig und 4-Chlor-anilin auf dem Wasserbade (FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* **147**, 982). Durch Oxydation von 2-[4-Chlor-phenyl]-indazol mit Chromsäure und Eisessig (PAAL, *B.* **24**, 3064). — Orangefarbene Nädelchen (aus Alkohol). F: 166° (P.), 167—168° (F., S.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol (P.), sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther (F., S.), unlöslich in Ligroin (P.). Liefert in Chloroform mit Thionylchlorid bei 0° ein Reaktionsprodukt, das bei der Zersetzung mit Eis 2-[4-Chlor-phenyl]-5.7-dichlor-indazolon der nebenstehenden Formel gibt (FREUNDLER, *C. r.* **149**, 1136; *Bl.* [4] **9** [1911], 738).

CO_2H; Cl·⟨⟩·N:N·⟨⟩

Cl· ... CO ... N·C_6H_4Cl ... NH ... Cl

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-benzoesäure, 4'-Brom-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2-[4-Brom-phenyl]-indazol mit Chromsäure in Eisessig (PAAL, *B.* **24**, 3065). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Eisessig und Benzol.

CO_2H; Br·⟨⟩·N:N·⟨⟩

[x-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-benzoesäure $C_{13}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Eine Verbindung, der möglicherweise diese Konstitution zukommt, s. bei 2-Phenyl-indazol, Syst. No. 3473.

[x-Chlor-x.x-dinitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-benzoesäure $C_{13}H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Eine Verbindung, der möglicherweise diese Konstitution zukommt, s. beim Lacton der 2-[5-Chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure der nebenst. Formel, Syst. No. 4553.

Cl· ... C ... O—CO ... N— ... N

2-Benzolazo-benzoesäure-anilid, Azobenzol-carbonsäure-(2)-anilid $C_{19}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Belichtung von [2-Nitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) in Benzollösung bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Anilin (SACHS, SICHEL, *B.* **36**, 4376). — Ziegelrote Krystalle. F: 113°.

CO·NH·C_6H_5; ⟨⟩·N:N·⟨⟩

2-o-Toluolazo-benzoesäure, Toluol-⟨2 azo 2⟩-benzoesäure, 2-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) durch Reduktion mit Eisenpulver und Natronlauge bei 100°, neben anderen Produkten (Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 145063; *C.* **1903** II, 973). — Orangerote, blau schillernde Nadeln (aus Toluol). F: 148°. — Gibt mit Natronlauge und Zinkstaub bei 40° 2-Methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(2') (Bd. XV, S. 625).

CH_3 CO_2H; ⟨⟩·N:N·⟨⟩

2-p-Toluolazo-benzoesäure, Toluol-⟨4 azo 2⟩-benzoesäure, 4'-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin und 2-Nitroso-benzoesäure in Gegenwart von Eisessig (FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* **147**, 982). Beim Kochen einer Lösung von 2-p-Tolyl-indazol (Syst. No. 3473) in Eisessig mit Chromsäure (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3170). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°; schwer löslich in Ligroin (P., F.). — Wird von Zinkstaub in wäßr. Ammoniak oder in alkoh. Essigsäure zu 4'-Methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(2) (Bd. XV, S. 625) reduziert; bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure entsteht eine der letzteren Säure isomere Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (s. u.) (P., F.).

CO_2H; CH_3·⟨⟩·N:N·⟨⟩

Verbindung $C_{14}H_{14}O_2N_2$. *B.* Man gibt zu einer heißen, mit Zinn versetzten, alkoholischen Lösung von 2-p-Toluolazo-benzoesäure Salzsäure in kleinen Anteilen (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3171). — Nadeln (aus Essigester). F: 198°. Hat saure Eigenschaften. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. F: 245° (Zers.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzylalkohol - ⟨2 azo 2⟩ - benzoesäure (?), Benzoesäure-⟨2 azo 2⟩ - benzylalkohol (?), 2 - Oxymethyl - azobenzol - carbonsäure-(2′) (?) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wurde einmal in sehr geringer Menge erhalten bei der Reduktion des 2-Nitro-benzylalkohols (Bd. VI, S. 447) mit Zinkstaub und Natronlauge (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 372; **138**, 1425; *Bl.* [3] **31**, 877, 881). — Rote Krystalle. F: 195° (Zers.).

Benzylalkohol-⟨2 azo 2⟩-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 2-Nitroso-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 369) mit 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) in essigsaurer Lösung (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 1277; *Bl.* [3] **31**, 874). — Rote Krystalle. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. — Geht durch kalte alkoholische Natronlauge in 2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3473) über.

Benzoesäure - ⟨2 azo 1⟩ -naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩ - benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure und β-Naphthol (ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, *B.* **35**, 3469). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 272° (Zersetzung) (A., O. SCH.), 268° (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938). Löslich in Alkohol und in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, sehr wenig löslich in Alkalien (N.). — Zur Spaltung durch rote rauchende Salpetersäure vgl. O. SCHMIDT, *B.* **38**, 3210, 4022.

[Naphthol - (2)] - ⟨1 azo 2⟩ - benzoesäure - [2 - carboxy-anilid] $C_{24}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* [2-Carboxy-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H\\ N=N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876) wird mit β-Naphthol und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt (H. MEYER, *A.* **351**, 281). — Rote goldglänzende Krystalle (aus Eisessig).

Benzaldehyd - ⟨2 azo 2⟩ - benzoesäure, Benzoesäure - ⟨2 azo 2⟩ - benzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des 2-Nitro-benzylalkohols (Bd. VI, S. 447) mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge neben anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1163, 1166; *A. ch.* [8] **6**, 410, 414). — Roter Sirup. Löslich in Alkohol und Alkali. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Geht langsam in der Kälte, rasch in der Hitze in das Lacton der 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4553) (vgl. CARRÉ, *C. r.* **143**, 55; *Bl.* [3] **35**, 1276; *A. ch.* [8] **19**, 210) über. Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. — Läßt sich nur in Form des Oxims (s. u.) und des Semicarbazons (s. u.) isolieren.

Benzoesäure - ⟨2 azo 2⟩ - benzaldoxim $C_{14}H_{11}O_3N_3 = HO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Orangerote Blättchen (aus Eisessig). F: 232°; schwer löslich in Alkohol und Benzol (CARRÉ, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1163; *A. ch.* [8] **6**, 411).

Benzoesäure - ⟨2 azo 2⟩ - benzaldehyd - semicarbazon $C_{15}H_{13}O_3N_5 = H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man löst Benzoesäure-⟨2 azo 2⟩-benzaldehyd in der gerade nötigen Menge Natronlauge und fügt Semicarbazid zu (CARRÉ, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1163; *A. ch.* [8] **6**, 410). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 240°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

N-[2-Carboxy-phenyl]-N′-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[2-Carboxy-phenyl]-N′-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol $C_{21}H_{16}O_4N_4$, Formel I bezw. II, s. S. 232.

I. II.

[2 - Carboxy-benzolazo]-ameisensäure-amid (?) $C_8H_7O_3N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ (?). *B.* Aus 2-Semicarbazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 626) in alkal. Lösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (ACREE, *Am.* **37**, 367). — Rot, sehr hygroskopisch.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Azobenzol - dicarbonsäure - (2.2′), o.o′ - Azobenzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des 2-Nitro-benzylalkohols (Bd. VI, S. 447) mit wäßr. Natronlauge, neben anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1163; *A. ch.* [8] **6**, 410). Durch Einw. von Natronlauge von 40° Bé auf 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) (JOH. MAIER, *B.* **34**, 4133). Man versetzt eine möglichst konz. Lösung von 2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) in starker Natronlauge mit etwas mehr als der theoretischen Menge Natriumamalgam, verdünnt die Lösung stark mit Wasser, fällt zunächst durch überschüssige Essigsäure die etwa gebildete Hydrazobenzoesäure, filtriert ab, erhitzt das Filtrat zum Sieden und fällt die o.o′-Azobenzoesäure mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **10**, 1869). Bei der Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure durch Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung, neben Anthranilsäure (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 290; *Bl.* [3] **31**, 454). Aus o.o′-Azoxybenzaldehyd (Syst. No. 2213) mit Chromsäure in Eisessig (BAMBERGER, *B.* **39**, 4269). Durch Oxydation von 2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure $C_6H_4<{CH \atop N}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3473) mit Chromsäure in essigsaurer Lösung (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 372; **137**, 984; *Bl.* [3] **31**, 875). Durch Oxydation von 2-[3-Oxo-dihydroindazyl-(2)]-benzoesäure bezw. 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure $C_6H_4<{CO \atop NH}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ bezw. $C_6H_4<{C(OH) \atop N}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3567) mit verd. Salpetersäure (CARRÉ, *C. r.* **143**, 54; *Bl.* [3] **35**, 1276; *A. ch.* [8] **19**, 209). Durch Erhitzen von Benzisoxazolon $C_6H_4<{CO \atop NH}>O$ (Syst. No. 4278) für sich oder mit Wasser (BAMBERGER, PYMAN, *B.* **42**, 2320). Beim Auflösen von Isatogensäureäthylester $C_6H_4<{CO \atop N\,\angle\,O}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_4<{CO \atop N(:O)}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 4330) oder von Diisatogen $\left[C_6H_4<{CO \atop N\,\angle\,O}>C-\right]_2$ bezw. $\left[C_6H_4<{CO \atop N(:O)}>C-\right]_2$ (Syst. No. 4641) in Barytwasser oder Soda (BAEYER, *B.* **15**, 55). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 237° (Zers.) (G.), 245—245,5° (korr.) (BAM., *B.* **39**, 4273). Unlöslich in Benzol, spurenweise löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem (G.). Läßt man auf o.o′-Azobenzoesäure Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Chloroform in der Kälte einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man neben anderen Produkten das Lacton der 2-[5-Chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 4553) (FREUNDLER, *C. r.* **142**, 1154; *Bl.* [4] **1**, 208, 231). — $Ag_2C_{14}H_8O_4N_2$. Rotgelber amorpher Niederschlag (G.). — $BaC_{14}H_8O_4N_2 + 7H_2O$. Honiggelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (G.). — $BaC_{14}H_8O_4N_2 + 9H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (G.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus o.o′-azobenzoesaurem Silber und Methyljodid (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 346). — Rote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 101°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$.

Präparat von Fittica. *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 372) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam unter Zusatz von Essigsäure (FITTICA, *J. pr.* [2] **17**, 216). — Hochrote Nadeln. F: 138—139°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Äther.

Präparat von F. Meyer, Dahlem. *B.* Aus o.o′-azobenzoesaurem Silber und Äthyljodid (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 344). — Helianthinfarbige Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[2-Carboxy-benzolazo]-malonsäure $C_{10}H_8O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)_2$. Vgl. hierzu die Derivate des Mesoxalsäure-[2-carboxy-phenylhydrazons], Bd. XV, S. 627.

α-[2-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_5N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäureäthylester $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 626.

[2-Carboxy-benzolazo]-benzoylbrenztraubensäureäthylester $C_{19}H_{16}O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-[2-carboxy-phenylhydrazono]-γ-phenyl-buttersäureäthylester $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 627.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2-Benzolazo-5-chlor-benzoesäure, 4-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, Formel I. *B.* Man setzt 5-Chlor-anthranilsäure-methylester (Bd. XIV, S. 365) mit Nitrosobenzol in Eisessig in der Wärme um und verseift den dabei erhaltenen Methylester mit alkoh. Kali (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 226). Durch Oxydation von 2-Phenyl-5-chlor-indazolon (Formel II; Syst. No. 3567) mit Salpetersäure (F., *C. r.* **142**, 1155; *Bl.* [4] **1**, 208, 229). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126—127°. — Läßt man auf 4-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(2) Phosphorpentachlorid in Chloroform in der Kälte einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man 2-Phenyl-5.7-dichlor-indazolon (Syst. No. 3567) (F., *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 230).

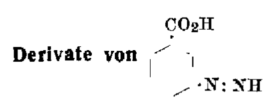
2-p-Toluolazo-5-chlor-benzoesäure, 4-Chlor-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und 5-Chlor-2-nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) in Gegenwart von Eisessig (FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* **147**, 982). — Orangegelbe Blättchen. F: 159—160°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

4.4'-Dibrom-azobenzol-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_8O_4N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 5-Brom-2-amino-benzoesäure beim Behandeln von 5-Brom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in alkoh. Lösung (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* **143**, 243; vgl. H., PETERMANN, *A.* **149**, 133). — Enthält, bei 140° getrocknet, noch $^1/_2$ H_2O; unlöslich in Wasser (H., O., PH.).

2-Benzolazo-4-nitro-benzoesäure-anilid, 5-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(2)-anilid $C_{19}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Belichtung von [2.4-Dinitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 199) in Benzollösung, am besten bei Gegenwart von Anilin (SACHS, SICHEL, *B.* **36**, 4375). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 180,5°.

2-Benzolazo-x-nitro-benzoesäure $C_{13}H_9O_4N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. Eine Verbindung, der möglicherweise diese Konstitution zukommt, s. bei 2-Phenyl-indazol, Syst. No. 3473.

2-Benzolazo-x-chlor-x.x-dinitro-benzoesäure $C_{13}H_7O_6N_4Cl = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6HCl(NO_2)_2\cdot CO_2H$. Eine Verbindung, der möglicherweise diese Konstitution zukommt, s. beim Lacton der 2-[5-Chlor-3-oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure, Syst. No. 4553.

Derivate von 

[3-Carboxy-benzolazo]-nitromethan $C_8H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 3-[Nitromethylen-hydrazino]-benzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot NO_2$, Bd. XV, S. 629.

γ-[3-Carboxy-benzolazo]-γ-nitro-α-propylen $C_{10}H_9O_4N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH:CH_2$. Vgl. hierzu 3-[(α-Nitro-allyliden)-hydrazino]-benzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH:CH_2$, Bd. XV, S. 629.

3-Benzolazo-benzoesäure, Azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) mit 3-Amino-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 389) in Eisessig und Verseifen des entstandenen Esters mit alkoh. Kali (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 220). Durch Oxydation von 3-Methyl-azobenzol (S. 63) mit Natriumdichromat in Eisessig (JACOBSON, *A.* **367**, 329). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol), blaßrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 166—167° (J.), 170—171° (F.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, etwas löslich in heißem Wasser, schwer in Ligroin (J.). — Gibt mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff neben anderen Produkten 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) (J.). Geht bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in benzolischer Lösung in das entsprechende (nicht isolierte) Säurechlorid über, das mit Ammoniakgas das Amid (S. 230) liefert (F.). — $AgC_{13}H_9O_2N_2$. Flockiger Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser (J.).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Azobenzol-carbonsäure-(3) (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol (JACOBSON, *A.* **367**, 329). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Blättchen (aus Methylalkohol). F: 57—58° (J.), 58° (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 221). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (J.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Amid $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Erhitzen von Azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 229) mit Phosphorpentachlorid in benzolischer Lösung und darauffolgendes Sättigen der gut gekühlten Lösung mit Ammoniakgas (FREUNDLER, *C. r.* **143**, 910; *Bl.* [4] **1**, 221). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 198—199°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

3-p-Toluolazo-benzoesäure, Toluol-⟨4 azo 3⟩-benzoesäure, 4′-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrochemische Reduktion eines Gemenges äquimolekularer Mengen von 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) und 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) in Gegenwart von Alkali (LÖB, *B.* **31**, 2204). Aus 3-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 369) und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) durch kurzes Kochen in Eisessig (ALWAY, *B.* **37**, 335; *Am.* **32**, 391). — Gelbe Blättchen oder orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 192° (L.; A.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.).

CO_2H
$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$

Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-phenol, 4′-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von Phenol in überschüssiger Kalilauge mit der äquimolekularen Menge Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) und übersättigt nach einiger Zeit die Lösung mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **14**, 2033). Entsteht neben 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) beim Erwärmen von m.m′-Diazoaminobenzoesäure (Syst. No. 2236) mit Phenol (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* **20**, 907). — Rötliche Nädelchen oder Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 220° (G.; H., OE.). Schmeckt bitter (G.). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und Äther (G.). — Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und 3-Amino-benzoesäure (G.). — $Ba(C_{13}H_9O_3N_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und viel leichter in kochendem Alkohol (G.).

CO_2H
$HO\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$

Amid $C_{13}H_{11}O_2N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von m.m′-Diazoaminobenzoesäure-diamid (Syst. No. 2236) mit Phenol (SCHULZE, *A.* **251**, 165). — Gelbbraunes Krystallpulver. F: 195°. Mischt sich mit Alkohol und Phenol in jedem Verhältnis. Leicht löslich in Anilin, weniger in Äther, kaum löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Löslich in Alkalien.

Benzylalkohol-⟨3 azo 3⟩-benzoesäure, Benzoesäure-⟨3 azo 3⟩-benzylalkohol, 3-Oxymethyl-azobenzol-carbonsäure-(3′) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) einige Stunden mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge stehen und unterwirft die so entstandene Lösung von 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) und 3-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 449) der elektrochemischen Reduktion (LÖB, *B.* **31**, 2204; *Z. El. Ch.* **5**, 460). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 182—183°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Äther.

$HO\cdot CH_2$ CO_2H
$\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$

Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 3⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) in eine alkal. Lösung von β-Naphthol (GRIESS, *B.* **14**, 2035). — Rotgelbe, schwach goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 235° (G.), 243° (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938). Unlöslich selbst in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in kochendem Alkohol (G.). Löslich in konz. Schwefelsäure zu einer intensiv gelbroten, in dünnen Schichten violettroten Flüssigkeit (G.). — Wird beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) und 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) zerlegt (G.). — $KC_{17}H_{11}O_3N_2 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (G.). — $Ba(C_{17}H_{11}O_3N_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Scharlachroter Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (G.).

OH CO_2H
$\cdot N:N\cdot$

Benzoesäure-⟨3 azo 2⟩-naphthol-(1), [Naphthol-(1)]-⟨2 azo 3⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit 10—15 Tln. Eisessig und fügt 3-Hydrazino-benzoesäure-hydrochlorid (Bd. XV, S. 628) nebst wenig Wasser hinzu (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1599). — Rote Prismen (aus Alkohol). Sintert etwas über 200° und zersetzt sich gegen 260°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte, schwer löslich in der Wärme. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

OH CO_2H
$\cdot N:N\cdot$

Benzoesäure-⟨3 azo 2⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{19}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Benzoesäure-⟨3 azo 2⟩-naphthol-(1) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (N., G., *B.* **24**, 1600). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 210° nach vorhergehendem Erweichen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

$O\cdot CO\cdot CH_3$ CO_2H
$-N:N-$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzoesäureäthylester-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoesäureäthylester-diazoniumnitrat-(3) und β-Naphthol in alkal. Lösung (GRIESS, *B.* **14**, 2035). — Gelbrote Nadeln oder Blättchen mit goldgrünem Schimmer (aus Alkohol). F: 104°. Läßt sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimieren. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol.

Benzamid-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzamid-diazoniumnitrat-(3) und β-Naphthol in alkal. Lösung (G., *B.* **14**, 2036). — Tieforangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther und in kochendem Alkohol. Löst sich allmählich in kochender wäßriger Kalilauge unter Bildung von Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 230).

Hippursäure-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-hippursäure und β-Naphthol in alkal. Lösung (G., *B.* **14**, 2040). — Rotgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmeckt schwach bitter. Zersetzt sich beim Schmelzen. In Wasser und Äther fast unlöslich, schwer löslich in heißem Alkohol.

Benzonitril-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Orangerote Kryställchen. F: 186°; sehr leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Äther, löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902 II**, 938).

Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-resorcin, 2'.4'-Dioxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) in eine alkalische Lösung von Resorcin (Bd. VI, S. 796) (GRIESS, *B.* **14**, 2034). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol). Fast geschmacklos. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol.

Benzaldehyd-⟨3 azo 3⟩-benzoesäure, Benzoesäure-⟨3 azo 3⟩-benzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) in Eisessig zu einer Lösung von 3-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) in Eisessig, löst das Reaktionsprodukt $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:HC\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$(?) in Sodalösung und fällt die Säure mit Salzsäure (ALWAY, BONNER, *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1115). Durch Verseifen des zugehörigen Äthylesters (s. u.) mit konz. Salzsäure (A., B.). — Gelbe bis bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 230° (korr.). — Natriumsalz. Gelber Niederschlag.

Benzoesäure-⟨3 azo 3⟩-benzaldehyd-phenylhydrazon $C_{20}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzaldehyd-⟨3 azo 3⟩-benzoesäure und Phenylhydrazin in Eisessig (A., B., *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1116). — Orangegelbe Krystalle. F: 195° (korr.).

Benzaldehyd-⟨3 azo 3⟩-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) mit 3-Amino-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 389) (A., B., *B.* **38**, 2519; *Am. Soc.* **27**, 1116). — Rötlichgelbe Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 90° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol. Formazylbenzol-IIIm bezw. IIm-carbonsäure[1]) $C_{20}H_{16}O_2N_4$, Formel I bezw. II. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 30 g 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629) in Pottaschelösung (1:5) mit einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (11,6 g Anilin, 34,8 g konz. Salzsäure, 25,8 g Nitritlösung [1:2]) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755). — Schwarzrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 202° (W., St.).

1) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

N-[2-Chlor-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[2-Chlor-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol, IIo bezw. IIIo-Chlor-formazylbenzol-IIIm bezw. IIm-carbonsäure[1]) $C_{20}H_{15}O_2N_4Cl$, Formel I bezw. II. Zur Formu-

I. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{=}N \cdot C(C_6H_5){:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Cl$ II. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot Cl$

lierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629) und 2-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Pottaschelösung (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755). — Schwarzrote Nadeln (aus Aceton). F: 217° (W., ST.).

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol, IIm bezw. IIIm-Nitro-formazylbenzol-IIIm bezw. IIm-carbonsäure[1]) $C_{20}H_{15}O_4N_5$, Formel III bezw. IV. Zur Formu-

III. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{=}N\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ IV. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

lierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629) und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Pottaschelösung (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1756). — Rotes Pulver (aus Chloroform + Ligroin). F: 185° (W., ST.).

N-[2-Carboxy-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[2-Carboxy-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol, Formazylbenzol IIo.IIIm- bezw. IIm.IIIo-dicarbonsäure[1]) $C_{21}H_{16}O_4N_4$, Formel V bezw. VI. Zur Formulierung

V. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{=}N\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ VI. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629), gelöst in Pottaschelösung, und Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755). — Hellrotes Krystallpulver (aus Aceton). F: 225° (W., ST.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe (W., ST.).

N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol, Formazylbenzol-IIm.IIIm-dicarbonsäure[1]) $C_{21}H_{16}O_4N_4$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N \atop HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N$ $>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629), gelöst in Pottaschelösung, und Benzoesäure-diazoniumchlorid-(3) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755). — F: 214° (W., ST.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit etwas dunklerer Farbe als die vorangehende Verbindung (W., ST.).

N-[3-Carboxy-phenyl]-N'-[4-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[3-Carboxy-phenyl]-N'-[4-carboxy-phenyl]-formazylbenzol $C_{21}H_{16}O_4N_4$, Formel VII bezw. VIII, s. S. 236.

VII. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{=}N\cdot C(C_6H_5){:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ VIII. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}C(C_6H_5)\cdot N{=}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Azobenzol-dicarbonsäure-(2.3'), o.m'-Azobenzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3-[Indazyl-(2)]-benzoesäure $C_6H_4<{CH \atop N}>N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3473) mit Chromsäure in Eisessiglösung (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3597). — Rote Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, fast unlöslich in Ligroin und Benzol. — Wird von Zinkstaub und Ammoniak zu Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(2.3′) (Bd. XV, S. 629), von Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung zu Benzidin-dicarbonsäure-(2.3′) (Bd. XIV, S. 568) reduziert.

Azobenzol - dicarbonsäure - (3.3′), m.m′ - Azobenzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht [wohl im Gemisch mit m.m′-Azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) (Redaktion dieses Handbuches)] beim Behandeln des Natriumsalzes der 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (STRECKER, *A.* **129**, 134) oder beim Erwärmen einer Lösung von 3-Nitro-benzoesäure in überschüssigem bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak mit Zinkspänen auf 60° (GOLUBEW, Ж. **6**, 196). Neben m.m′-Azoxybenzoesäure bei der Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure durch alkal. Zinnoxydullösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 405). Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure in überschüssiger Natronlauge an einer Platinkathode (LÖB, *Z. El. Ch.* **2**, 533) oder in verdünnt-schwefelsaurer Lösung (HOSTMANN, *Ch. Z.* **17**, 1099). Durch Kochen von 3-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 449) mit alkoh. Natronlauge, neben m.m′-Azobenzylalkohol (S. 144) (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1169; *A. ch.* [8] **6**, 418). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 340° (Zers.) (CA.). 1 Tl. löst sich in 413 Tln. kochenden 88%igen Alkohols (GOLUBEW, Ж. **16**, 414). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, Ж. **21**, 485. — m.m′-Azobenzoesäure geht beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in 4.4′-Diamino-diphensäure (Bd. XIV, S. 567) über (SCHULTZ, *A.* **196**, 19). Liefert bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes mit Ätzkalk Phenazin (Syst. No. 3487) (CLAUS, *A.* **168**, 1), bei der Destillation des Kupfersalzes aber ausschließlich Azobenzol (S. 8) (CL., *B.* **8**, 41). Beim Erwärmen des Silbersalzes der m.m′-Azobenzoesäure mit Äthyljodid in Benzollösung auf dem Wasserbade entsteht m.m′-Azobenzoesäure-diäthylester (s. u.) (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 342; vgl. GOLUB., Ж. **6**, 251; **16**, 412). — $BaC_{14}H_8O_4N_2 + 5H_2O$. Gelbe Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (ST.). 1 Tl. löst sich in 833 Tln. kochendem Wasser (GOLUB., Ж. **16**, 413).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus m.m′-azobenzoesaurem Silber und Methyljodid in Benzollösung auf dem Wasserbade (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 343). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 163° (korr.). Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leicht in heißem Eisessig, Benzol und Aceton.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus diazotiertem 3-Amino-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 389) bei Einw. ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 137). Aus dem Silbersalz der m.m′-Azobenzoesäure (s. o.) und Äthyljodid in Benzol bei Wasserbadwärme (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 342). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 108—109° (V., F. M.), 109° (korr.) (F. M., D.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F. M., D.).

Bis-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{26}H_{36}O_4N_4 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus m.m′-Azobenzoesäure-diäthylester durch Erhitzen mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) (Höchster Farbw., D. R. P. 172301; *C.* **1906** II, 472). — Öl. — Geht bei der Reduktion in 3-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (Bd. XIV, S. 389) über.

[3 - Carboxy - benzolazo] - malonsäure $C_{10}H_8O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-[3-carboxy-phenylhydrazon] $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)_2$, Bd. XV, S. 630.

α-[3-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäure $C_{11}H_{10}O_5N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[3-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 630.

4 - Benzolazo - 2 - [3 - carboxy - benzolazo] - naphthol - (1), Benzol - ⟨1 azo 4⟩ - [naphthol - (1)] - ⟨2 azo 3⟩ - benzoesäure $C_{23}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-⟨3 azo 2⟩-naphthol-(1) (S. 230) mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1602). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Schwärzt sich gegen 200° und zersetzt sich bei 245—246° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Anilin. Löslich in warmer Alkalilauge; löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Acetat $C_{25}H_{18}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-2-[3-carboxy-benzolazo]-naphthol-(1) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (N., G., *B.* **24**, 1602). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Bräunt sich gegen

200° und zersetzt sich bei 229—230°. Schwer löslich in siedendem Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2.4-Bis-[3-carboxy-benzolazo]-naphthol-(1), Benzoesäure - ⟨3 azo 2⟩ - [naphthol-(1)] - ⟨4 azo 3⟩ - benzoesäure $C_{24}H_{16}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. m-Diazobenzoesäure (Syst. No. 2201) und 1 Mol.-Gew. α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) (NOELTING, GRANDMOUGEN, *B.* **24**, 1605). Neben 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161), bei der Kupplung von m-Diazobenzoesäure mit 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) (N., G.). — Rötlichschwarzer Niederschlag, der beim Trocknen grünen Metallglanz annimmt. Schwärzt sich gegen 250° und zersetzt sich gegen 264° unter Gasentwicklung.

OH CO₂H · N:N · CO₂H N:N

Benzoesäure-diazosulfonsäure-(3) $C_7H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 1 Tl. mit Wasser angerührtes Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) mit einer kalten konzentrierten Lösung von 2 Tln. Kaliumsulfit, erwärmt gelinde und versetzt mit überschüssiger Salzsäure (GRIESS, *B.* **9**, 1657). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure 3-[β-Sulfo-hydrazino]-benzoesäure (Bd. XV, S. 631), bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Hydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 628). — $KC_7H_5O_5N_2S$. Hellgelbe Blättchen. Verpufft beim Erhitzen.

HO₂C · N:N · SO₃H

3-Benzolazo-6-chlor-benzamid, 4-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(3)-amid $C_{13}H_{10}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) mit Phosphorpentachlorid auf 150° und behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* **263**, 232). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 210°.

CO·NH₂ · N:N · Cl

3 - Benzolazo - 6 - chlor - benzoesäure-anilid, 4-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(3)-anilid $C_{19}H_{14}ON_3Cl = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) mit Phosphorpentachlorid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Anilin (L., *A.* **263**, 232). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in heißem Anilin.

x.x'- Dijod - azobenzol - dicarbonsäure - (3.3') $C_{14}H_8O_4N_2I_2 = HO_2C\cdot C_6H_3I\cdot N:N\cdot C_6H_3I\cdot CO_2H$. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute neben x.x-Dijod-3-amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 413) beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383); man destilliert den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit Salzsäure; den Niederschlag löst man in Alkohol und fällt durch Bleizucker zunächst die x.x'-Dijod-azobenzol-dicarbonsäure-(3.3') aus (BENEDIKT, *B.* **8**, 384). — Rot, amorph. Löst sich nur in Alkalien und konz. Säuren leicht auf. Die Lösung in Alkalien ist intensiv rotbraun, die in konz. Salzsäure blau.

[6-Nitro-benzoesäure]-⟨3 azo 4⟩-phenol, 4-Nitro-4'-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Nitro-3-amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 417) und kuppelt mit Phenol in alkal. Lösung (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1261). — Tiefrote Nadeln (aus Essigsäure). F: 195°. Schwer löslich in siedendem Wasser, sonst leicht löslich. Die alkal. Lösung ist blutrot. Absorptionsspektrum: H., M.

CO₂H HO· · N:N · · NO₂

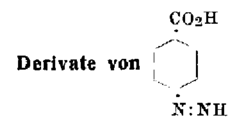
[6 - Nitro - benzoesäure] - ⟨3 azo 4⟩ - [2 - nitro - phenol], 4.3'-Dinitro-4'-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_8O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-4'-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (s. o.) in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,42) (H., M., *Soc.* **91**, 1262). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 214°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform.

O₂N CO₂H HO· · N:N · · NO₂

[6-Nitro-benzoesäure]-⟨3 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Nitro-3-amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 417) und kuppelt mit α-Naphthol in alkal. Lösung (H., M., *Soc.* **91**, 1259). — Rotbraune Prismen (aus Pyridin). F: ca. 260° (Zers.). Kaum löslich in organischen Mitteln; die Lösungen sind gelbbraun gefärbt; löslich in Alkalien, sowie in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. Absorptionsspektrum: H., M. Bleiacetat erzeugt einen blauen Niederschlag.

CO₂H HO· · N:N · · NO₂

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Derivate von 

4 - Benzolazo - benzoesäure, Azobenzol - carbonsäure - (4) $C_{13}H_{10}O_2N_2$ = ⬡·N:N·⬡·CO_2H. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 369) mit Anilin und Eisessig (ALWAY, *B.* **37**, 334; *Am.* **32**, 390). Bei mehrstündigem Kochen einer eisessigsauren Lösung von 4-Methyl-azobenzol (S. 65) mit Natriumdichromat (JACOBSON, STEINBRENK, *A.* **303**, 385). Durch Oxydation von 4-Benzolazo-benzaldehyd (S. 209) (FREUNDLER, DE LABORDERIE, *C. r.* **135**, 1117). Bei 3-stdg. Kochen von 4-Cyan-azobenzol (s. u.) mit mäßig starker Kalilauge (MENTHA, HEUMANN, *B.* **19**, 3023). — Fleischrote schiefwinkelige Tafeln (aus Alkohol). F: 240° (A.), 238° (F., DE L.), 237—238° (J., ST.). Löslich in Äther, Chloroform, warmem Benzol und Eisessig, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (J., ST.). — Liefert in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure Hydrazobenzolcarbonsäure-(4) (Bd. XV, S. 631) (J., ST.). Gibt mit methylalkoholischer Salzsäure 4-Chloranilin (Bd. XII, S. 607) neben anderen Produkten (J., *A.* **367**, 330). Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **36**, 3009. — $KC_{13}H_9O_2N_2$. Hellbraune Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (M., H.). — Silbersalz. Gelbgrüner Niederschlag (J., ST.). — $Ba(C_{13}H_9O_2N_2)_2$. Braungelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol (M., H.).

Methylester $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen des Silbersalzes der Azobenzol-carbonsäure-(4) mit Methyljodid und Methylalkohol (JACOBSON, STEINBRENK, *A.* **303**, 387). — Orangerote Täfelchen (aus Methylalkohol). F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Äthylester $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der des Methylesters (J., ST., *A.* **303**, 387). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Ligroin und Eisessig.

Amid $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man führt Azobenzol-carbonsäure-(4) durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid über und läßt auf dieses Ammoniak einwirken (FREUNDLER, *C. r.* **142**, 1155; *Bl.* [4] **1**, 221). — Rote Blättchen. F: 224° bis 225°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Nitril, 4-Cyan-azobenzol $C_{13}H_9N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CN$. *B.* Man versetzt 40 g salzsaures 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit 88 ccm konz. Salzsäure und 800 ccm Wasser, diazotiert mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit und gießt die erhaltene Diazoniumchloridlösung allmählich unter ständigem Schütteln in eine warme Lösung von 100 g Kupfervitriol und 112 g 90%igem Kaliumcyanid in 600 ccm Wasser; man trocknet den gebildeten Niederschlag, unterwirft ihn dann der Sublimation und krystallisiert das Sublimat aus Benzol um (MENTHA, HEUMANN, *B.* **19**, 3022). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 120,5° (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3256). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol (M., H.).

Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-phenoxyessigsäure, 4'-[Carboxy-methoxy]-azobenzol-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{12}O_5N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot$⬡$\cdot N:N\cdot$⬡$\cdot CO_2H$. *B.* Aus (nicht näher beschriebener) 4'-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(4) [erhalten durch Kupplung von diazotierter 4-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) mit Phenol] und Chloressigsäure bei Gegenwart von Natronlauge (MAI, SCHWABACHER, *B.* **34**, 3936, 3940). — F: 285°. — Natriumsalz. In Wasser leicht löslich.

Benzoesäureäthylester-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], p-Benzoesäureäthylester-azo-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-azobenzol-carbonsäure-(4')-äthylester $C_{16}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäureäthylester (Bd. XIV, S. 422) und p-Kresol in ganz schwach alkal. Lösung (AUWERS, *A.* **365**, 310). — Hellrote Blättchen (aus Methylalkohol). F: 96—97°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

CH_3 / ⬡·N:N·⬡·$CO_2\cdot C_2H_5$ / OH

Benzoesäureäthylester-⟨4 azo 3⟩-[4-acetoxy-toluol], p-Benzoesäureäthylester-azo-p-kresolacetat, 6-Acetoxy-3-methyl-azobenzol-carbonsäure-(4')-äthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-3-methyl-azobenzol-carbonsäure-(4')-äthylester (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (AU., *A.* **365**, 292, 311). — Rote Blättchen (aus Methylalkohol). F: 81°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in alkoh. Lösung 6-Acetoxy-3-methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(4')-äthylester (Bd. XV, S. 631).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 4⟩-benzoesäure $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. Rote Nadeln. F: 301° (Zers.). Sehr wenig löslich in den meisten organischen Solvenzien; löslich in Alkalilaugen mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv kirschroter Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

OH ·N:N·⟨⟩·CO_2H

Benzoesäureisopropylester-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{18}O_3N_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Veresterung von Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) mit Isopropylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 211801; *C.* **1909** II, 321). — Verfilzte rote Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

Benzonitril-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{11}ON_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CN$. Blutrote Säulchen. F: 236°; schwer löslich in organischen Solvenzien; schwer löslich in siedender Lauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelkirschroter Farbe (NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 938).

Benzaldehyd-⟨4 azo 4⟩-benzoesäure, Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-benzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2 = OHC\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen von 4-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) mit 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) in siedendem Eisessig oder äquimolekularer Mengen von 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) und 4-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 369) in siedendem Alkohol (ALWAY, BONNER, *B.* **38**, 2520; *Am. Soc.* **27**, 1117). — Amorphe rotgelbe Masse. Schmilzt nicht unter 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

Benzaldehyd-⟨4 azo 4⟩-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_3N_2 = OHC\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) und 4-Amino-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 422) in Eisessig (ALWAY, BONNER, *B.* **38**, 2520; *Am. Soc.* **27**, 1117). Aus äquimolekularen Mengen von 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) und 4-Nitroso-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 369) in absol. Alkohol (A., B., *B.* **38**, 2520; *Am. Soc.* **27**, 1118). Beim Kochen von Benzoesäureäthylester-⟨4 azo 4⟩-benzaldehyd-[4-carbäthoxy-anil] (s. u.) mit konz. Salzsäure (A., B., *Am. Soc.* **27**, 1119). — Hellrote Krystalle. F: 159° (korr.); schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Eisessig (A., B., *Am. Soc.* **27**, 1118). — Gibt mit 4-Amino-benzoesäure-äthylester in siedendem Eisessig Benzoesäureäthylester-⟨4 azo 4⟩-benzaldehyd-[4-carbäthoxy-anil] (A., B., *Am. Soc.* **27**, 1119).

Benzoesäureäthylester-⟨4 azo 4⟩-benzaldehyd-[4-carbäthoxy-anil] $C_{25}H_{23}O_4N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot\langle\rangle\cdot N:CH\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) und 2 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 422) in siedendem Eisessig (A., B., *Am. Soc.* **27**, 1118). Aus Benzaldehyd-⟨4 azo 4⟩-benzoesäure-äthylester (s. o.) und 4-Amino-benzoesäure-äthylester in siedendem Eisessig (A., B., *Am. Soc.* **27**, 1119). — Gelbe rechteckige Blättchen. F: 152° (korr.). — Mit siedender konzentrierter Salzsäure entsteht Benzaldehyd-⟨4 azo 4⟩-benzoesäure-äthylester.

N-[3-Carboxy-phenyl]-N'-[4-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-[3-Carboxy-phenyl]-N'-[4-carboxy-phenyl]-formazylbenzol, Formazylbenzol-IIm.IIIp-bezw. IIp.IIIm-dicarbonsäure[1]) $C_{21}H_{16}O_4N_4$, Formel I bezw. II. Zur Formulierung

I. $HO_2C\cdot\langle\rangle\cdot N{=}N\cdot$ / $\langle\rangle\cdot NH\cdot N$ (m-HO_2C) $\rangle C\cdot C_6H_5$

II. $HO_2C\cdot\langle\rangle\cdot NH\cdot N$ / $\langle\rangle\cdot N{=}N$ (m-HO_2C) $\rangle C\cdot C_6H_5$

vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629), gelöst in Pottaschelösung, und diazotierter 4-Amino-benzoesäure (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755). — F: 218°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot.

Azobenzol-dicarbonsäure-(4.4'), p.p'-Azobenzoesäure $C_{14}H_{10}O_4N_2 = HO_2C\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389) und anderen Produkten beim Kochen von 4-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 450) mit 10%iger wäßr. Natronlauge oder neben p.p'-Azobenzylalkohol (S. 144) beim Kochen von 4-Nitro-benzylalkohol

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

mit alkoh. Natronlauge (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1171; *A. ch.* [8] **6**, 420; vgl. LOCK, *B.* **63** [1930], 858). Neben Oxybenzoesäure(?) beim Kochen von 4-Nitro-benzil (Bd. VII, S. 765) mit alkoh. Kali (ZININ, *A. Spl.* **3**, 156, 160; *Z.* **1868**, 563; vgl. RODZIANKO, *Ж.* **20**, 28). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure, gelöst in überschüssiger Natronlauge, an einer Platinkathode (LÖB, *Z. El. Ch.* **2**, 533; *C.* **1896** I, 902). Aus 4-nitrobenzoesaurem Natrium durch Reduktion mit Natriumamalgam, neben p.p'-Azoxybenzoesäure (Syst. No. 2214) (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* **132**, 144; BILFINGER, *A.* **135**, 154; F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 337). Aus 4-Nitro-benzoesäure durch Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 290; *Bl.* [3] **31**, 454). Neben p.p'-Azoxybenzoesäure bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure mit alkal. Zinnoxydullösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 403, 409). Aus 4-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) und unterbromigsaurem Natrium in wäßr. Lösung (MEIGEN, NOTTEBOHM, *B.* **39**, 745). Durch Diazotierung von 4-Amino-benzoesäure und Behandlung der Diazoniumchloridlösung mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 135). Aus Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(4.4') (Bd. XV, S. 632) in alkal. Lösung durch Luftoxydation (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 339). — Hellorangerotes Pulver (LÖB); rote Nadeln (aus Eisessig) (CA.). Zersetzt sich gegen 330°, ohne zu schmelzen (CA.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (BEIL., REI.). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* **21**, 484. — Sehr beständig (BEIL., REI.). Bleibt beim Kochen mit Kaliumchlorat und Salzsäure unverändert (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 14). Liefert bei Reduktion mit Eisenvitriol und Natronlauge Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(4.4') (BEIL., REI.; BIL.). Bleibt, im Chlorwasserstoffstrom auf 250° erhitzt, unverändert (BEIL., GEI.). Gibt bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes Phenazin (Syst. No. 3487) (CLAUS, *A.* **168**, 20), bei der Destillation des Kupfersalzes Azobenzol (S. 8) (CL., *B.* **8**, 41). — $(NH_4)_2C_{14}H_8O_4N_2 + H_2O$(?) (BEIL., REI.; vgl. BIL.). Orangegelbe Nadeln. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther; schmeckt bitter (BIL.). — $Na_2C_{14}H_8O_4N_2$. Rötlichgelbe Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (BIL.). — $Ag_2C_{14}H_8O_4N_2$. Hellfleischfarbenes Pulver. Unlöslich in Wasser (BEIL., REI.; BIL.), Alkohol, Äther (BIL.). — $CaC_{14}H_8O_4N_2 + 3H_2O$. Amorphes Pulver (BEIL., REI.). — $BaC_{14}H_8O_4N_2$. Fleischrotes Pulver (BEIL., REI.). Kaum löslich in Alkohol und Äther (BIL.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 422) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 338). Aus dem Silbersalze der p.p'-Azobenzoesäure und Methyljodid in Benzol bei Wasserbadwärme (F. M., D., *A.* **326**, 339). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 242° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, löslich in heißem Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation des 4-Amino-benzoesäure-äthylesters (Bd. XIV, S. 422) mit Chromsäure in Eisessig (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 332). Durch Luftoxydation von Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester (Bd. XV, S. 632) bei Gegenwart von Ammoniak und Natriumsulfit (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 333). Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäure-äthylester durch ammoniakalische Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, F. M., *A.* **320**, 136). — Orangerote Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 145,5° (korr.) (F. M., D.). Über das Auftreten einer krystallinisch-flüssigen Form beim Erstarren der mit Zucker zusammengeschmolzenen Substanz vgl. VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 359.

Bis-[β-diäthylamino-äthylester] $C_{26}H_{36}O_4N_4 = (C_2H_5)_2N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Veresterung der p.p'-Azobenzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol oder durch Umsetzung des (nicht näher beschriebenen) Dichlorids der p.p'-Azobenzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) (Höchster Farbw., D. R. P. 180292; *C.* **1907** I, 1365). — Gelbrote Blättchen. F: 82°.

Bis-acetalylamid $C_{26}H_{36}O_6N_4 = (C_2H_5\cdot O)_2CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 4-Nitro-benzoesäure-acetalylamid (Bd. IX, S. 395), gelöst in 5 Tln. Alkohol, mit Zinkstaub und Eisessig (LÖB, *B.* **27**, 3097). — Carminrote Blätter. F: 202,5°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

[4-Carboxy-benzolazo]-malonsäure $C_{10}H_8O_6N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO_2H)_2$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-[4-carboxy-phenylhydrazon] $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO_2H)_2$, Bd. XV, S. 632.

Benzoesäure-diazophenylsulfon-(4) $C_{13}H_{10}O_4N_2S = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) und Benzolsulfinsäure (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 315). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 122—123°. Unzersetzt löslich in Soda und Alkalien. Reagiert in alkal. Lösung nicht mit β-Naphthol.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-3-nitro-benzoesäure, 2-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(4) $C_{13}H_9O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Äthylester entsteht aus 2-Nitro-hydrazobenzol-carbonsäure-(4)-äthylester (Bd. XV, S. 632), gelöst in siedendem absolutem Alkohol, und gelbem Quecksilberoxyd; man verseift den Ester mit alkoh. Kali (WERNER, PETERS, *B.* **39**, 191). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser.

NO_2; $\cdot N:N\cdot$ $\cdot CO_2H$

Äthylester $C_{15}H_{13}O_4N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Rote Nadeln. F: 139°; gibt mit Hydrazinhydrat das N-Oxyd des 2-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5)-azids (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3902) (W., P., *B.* **39**, 191).

$N_3\cdot OC$; N; $N\cdot C_6H_5$; N; O

x-Nitro-azobenzol-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_9O_6N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 30—50 Minuten langem gelindem Erwärmen von 1 Tl. p.p'-Azobenzoesäure mit 16 Tln. Salpetersäure (D: 1,535); man fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag erst aus Eisessig und dann wiederholt aus Alkohol um (RODZIANKO, Ж. **20**, 20). — Hellgelbe mikroskopische Täfelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 270°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Essigsäure. 1 Tl. löst sich in 26,2 Tln. kochenden und 280,4 Tln. kalten Alkohols. — Die neutralen Salze werden durch Wasser in saure Salze übergeführt. — $NaC_{14}H_8O_6N_3 + 4H_2O$. Goldgelbe Täfelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $KC_{14}H_8O_6N_3 + 3H_2O$. Hellgelbe haarförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2C_{14}H_7O_6N_3 + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen; wird durch CO_2 zerlegt. — $Ag_2C_{14}H_7O_6N_3$. Gelbes amorphes Pulver. Explodiert beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser. — $Ca(C_{14}H_8O_6N_3)_2 + 5H_2O$. Hellgelbe prismatische Täfelchen. Schwer löslich in Wasser. — $CaC_{14}H_7O_6N_3$ (bei 120°). Dunkelgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{14}H_8O_6N_3)_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Täfelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $BaC_{14}H_7O_6N_3$ (bei 120°). Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

x.x'-Dinitro-azobenzol-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_8O_8N_4 = HO_2C\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei 10—15 Minuten langem Erwärmen von 1 Tl. p.p'-Azobenzoesäure mit 30 Tln. Salpetersäure (D: 1,535) bis fast zum Sieden (R., Ж. **20**, 25). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 257°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Eisessig. 1 Tl. löst sich in 16,5 Tln. kochenden und in 160,3 Tln. kalten Alkohols. — $Na_2C_{14}H_6O_8N_4 + 4H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $K_2C_{14}H_6O_8N_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_{14}H_6O_8N_4$. Dunkelgelbes amorphes Pulver; unlöslich in Wasser. — $CaC_{14}H_6O_8N_4 + 5H_2O$. Braungelbe Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $BaC_{14}H_6O_8N_4 + 5H_2O$. Dunkelgelbe Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser.

2. Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. *Azoderivate der Phenylessigsäure* $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 431).

Azobenzol-diessigsäure-(4.4'), p.p'-Azophenylessigsäure $C_{16}H_{14}O_4N_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 455) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (WITTENBERG, Ж. **16**, 590; *B.* **17** Ref., 432). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. 100 Tle. kalter Alkohol lösen 0,4 Tle., und 100 Tle. heißer Alkohol 1,6 Tle. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, sehr wenig in Chloroform. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_4N_2$. Hellgelber amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $BaC_{16}H_{12}O_4N_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

α-[4-Nitro-benzolazo]-phenylessigsäure-nitril, α-[4-Nitro-benzolazo]-benzylcyanid $C_{14}H_{10}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. Vgl. Phenylglyoxylsäurenitril-[4-nitrophenylhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 482.

α-[4-Chlor-2-nitro-benzolazo]-phenylessigsäure-nitril, α-[4-Chlor-2-nitrobenzolazo]-benzylcyanid $C_{14}H_9O_2N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Phenylglyoxylsäurenitril-[4-chlor-2-nitro-phenylhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$. Bd. XV, S. 487.

α-[2-Chlor-4-nitro-benzolazo]-phenylessigsäure-nitril, α-[2-Chlor-4-nitrobenzolazo]-benzylcyanid $C_{14}H_9O_2N_4Cl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Phenylglyoxylsäurenitril-[2-chlor-4-nitro-phenylhydrazon] $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 488.

α-[2.4-Dinitro-benzolazo]-phenylessigsäure-nitril, α-[2.4-Dinitro-benzolazo]-benzylcyanid $C_{14}H_9O_4N_5 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot CH(CN)\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Phenylglyoxylsäurenitril-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] $(O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 492.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

α-[4-Nitro-2-methyl-benzolazo]-phenylessigsäure-nitril, α-[4-Nitro-2-methyl-benzolazo]-benzylcyanid $C_{15}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Phenylglyoxylsäurenitril-[4-nitro-2-methyl-phenylhydrazon] $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 506.

α-[2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-phenylessigsäure-nitril, α-[2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-benzylcyanid $C_{15}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu Phenylglyoxylsäurenitril-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazon] $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 531.

α-Benzolazo-4-nitro-phenylessigsäure-nitril, α-Benzolazo-4-nitro-benzylcyanid $C_{14}H_{10}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Vgl. hierzu 4-Nitro-phenylglyoxylsäure-nitril-phenylhydrazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, Bd. XV, S. 351.

α-Benzolazo-2.4-dinitro-phenylessigsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Vgl. hierzu 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-phenylhydrazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 351.

α-p-Toluolazo-2.4-dinitro-phenylessigsäure-methylester $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Vgl. hierzu 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-p-tolylhydrazon $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 524.

α-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-2.4-dinitro-phenylessigsäure-methylester $C_{17}H_{16}O_6N_4 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Vgl. hierzu 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot N:C[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot CO_2 \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 550.

2. *Azoderivate der 3-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 475).

2-Benzolazo-3-methyl-benzoesäure, 2-Benzolazo-m-toluylsäure[1]**, 6-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(2)** $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel I. *B.* Aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und 2-Amino-3-methyl-benzoesäure (Bd. XIV, S. 479) bei 2-tägigem Erwärmen in Alkohol und Eisessig auf dem Wasserbade (FREUNDLER, *Bl.* [4] 1, 223). — Rote Tafeln (aus Benzol + Ligroin) mit 1 Mol. Krystallbenzol. Verwittert an der Luft. Verliert das Benzol bei 130° und schmilzt dann bei 93°. — Läßt man auf 6-Methyl-azobenzol-carbonsäure-(2) Phosphorpentachlorid in Chloroform in der Kälte einwirken und zersetzt das dabei erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man 2-Phenyl-5-chlor-7-methyl-indazolon (Formel II) (Syst. No. 3567) (F., *Bl.* [4] 1, 209, 231).

I. CO_2H; $\cdot N:N\cdot$; CH_3 II. Cl; CO; $N \cdot C_6H_5$; NH; CH_3

6-p-Toluolazo-3-methyl-benzoesäure(?), 6-p-Toluolazo-m-toluylsäure(?)[1]**, 4.4'-Dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(2)(?)** $C_{15}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und 6-Nitroso-3-methyl-benzoesäure(?) (Bd. IX, S. 480) in Gegenwart von Eisessig (FREUNDLER, SEVESTRE, *C. r.* 147, 982). — Rote Prismen. F: 122,5°. Löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

CO_2H; CH_3; $\cdot N:N\cdot$; $CH_3(?)$

3. *Azoderivate der 4-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

[4-Methyl-benzoesäure]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), p-Toluylsäure-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)[2] $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben [4-Methyl-benzonitril]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 240) aus diazotiertem 2-Amino-4-methyl-benzonitril und β-Naphthol, gelöst in Natronlauge (NIEMENTOWSKI, *B.* 26, 52). Durch Verseifung des [4-Methyl-benzonitril]-⟨2 azo 1⟩-naphthols-(2) mit Alkalilauge (N.). Aus diazotierter 2-Amino-4-methyl-benzoesäure und β-Naphthol in Natronlauge (N.). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 283°. Etwas löslich in Amylalkohol, Chloroform und Eisessig, sonst sehr schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

OH; CO_2H; $\cdot N:N\cdot$; CH_3

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[2]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[4-Methyl-benzonitril]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2), p-Tolunitril-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2)[1] $C_{18}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$ stdg. Erhitzen von 1 g 5.5'-Dimethyl-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-dinitril (Syst. No. 2236) mit 1 g β-Naphthol auf 120—140° (NIEMENTOWSKI, *B.* **26**, 52). Eine weitere Bildung s. im vorhergehenden Artikel. — Blutrote Nadeln (aus Alkohol). F: 227°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Aceton und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

OH CN
N:N
CH3

[4-Methyl-benzoesäure]-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1), p-Toluylsäure-⟨2 azo 4⟩-naphthol-(1)[1] $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Zusammenschmelzen von 1 g 5.5'-Dimethyl-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-dinitril (Syst. No. 2236) mit 1 g α-Naphthol (NIEMENTOWSKI, *B.* **26**, 54). Aus diazotierter 2-Amino-4-methyl-benzoesäure und α-Naphthol in alkal. Lösung (N.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Löslich in organischen Solvenzien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist indigoblau.

CO2H
HO· ·N:N·
CH3

2.4- oder 4.6-Bis-[5-methyl-2-cyan-benzolazo]-resorcin $C_{22}H_{16}O_2N_6$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von 1 g 5.5'-Dimethyl-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(2.2')-dinitril (Syst. No. 2236) mit 1 g Resorcin auf 130—140° (NIEMENTOWSKI, *B.* **26**, 55). — Ziegelrot. Schmilzt unter Zersetzung bei 287°. Sehr schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

I. CN —N:N CH3 HO· ·OH CN ·N:N· CH3

II. CN HO· ·OH CN ·N:N· ·N:N· CH3 CH3

2.2'-Dimethyl-azobenzol-dicarbonsäure-(5.5'), 3.3'-Azo-p-toluylsäure[1] $C_{16}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 502) mit Natriumamalgam (FITTICA, *B.* **7**, 1359). — Gelbliche Nadeln. F: 183—184°. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

CH3 CH3
·N:N·
HO2C CO2H

3. Azoderivate der 4-Isopropyl-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 546).

2.2'-Diisopropyl-azobenzol-dicarbonsäure-(5.5'), 3.3'-Azo-cuminsäure[2] $C_{20}H_{22}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt eine alkal. Lösung von 3-Nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Natriumamalgam, bis Wasserstoff entweicht, fällt mit Säure, stellt aus der Azosäure den Dimethylester dar und verseift diesen (ALEXEJEW, Ж. **16**, 162; *B.* **17** Ref., 171). — Rubinrote Krystalle (aus Äther + Alkohol). Monoklin prismatisch (ARMASCHEWSKI, Ж. **16**, 163; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 69). F: 280° (Zers.); D: 1,24 (AL.). 100 ccm der Lösung in absol. Alkohol enthalten bei 16—17° 0,36 g Säure; 100 ccm der äther. Lösung enthalten 0,30 g Säure (AL.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, fast unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Chloroform und Eisessig (AL.). Wärmetönung bei der Neutralisation durch Natron: AL., WERNER, Ж. **21**, 489; *B.* **22** Ref., 834. — $Na_2C_{20}H_{20}O_4N_2 + H_2O$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (AL.). — $K_2C_{20}H_{20}O_4N_2 + H_2O$. Rote Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (AL.). — $Ag_2C_{20}H_{20}O_4N_2$. Rötlicher amorpher Niederschlag (AL.). — $BaC_{20}H_{20}O_4N_2 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser (AL.).

(CH3)2CH CH(CH3)2
·N:N·
HO2C CO2H

Dimethylester $C_{22}H_{26}O_4N_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Man sättigt eine konz. Lösung von 3.3'-Azocuminsäure (s. o.) in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff (ALEXEJEW, Ж. **16**, 167; *B.* **17** Ref., 172). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

---

[1] Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[2] Bezifferung der vom Namen „Cuminsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

Diäthylester $C_{24}H_{30}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog wie der Dimethylester (A., Ж. 16, 167; *B.* 17 Ref., 172). — Prismatische Krystalle (aus Äther). F: 104—108°.

Dichlorid $C_{20}H_{20}O_2N_2Cl_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(COCl) \cdot N:N \cdot C_6H_3(COCl) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Tl. 3.3'-Azocuminsäure (S. 240) und 2 Tln. Phosphorpentachlorid bei 50° (ALEXEJEW, *Bl.* [3] 3, 206). — Orangerote Nadeln. Monoklin (ARMASCHEWSKI, *Bl.* [3] 3, 206). F: 135°. Löslich in Äther und Benzol (AL.).

b) Azoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Azoderivate der Zimtsäure $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 573).

Zimtsäure-diazosulfonsäure-(2) $C_9H_8O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Zimtsäure-diazoniumchlorid-(2) und einer kalten gesättigten Lösung von 2½ Mol.-Gew. Natriumsulfit (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 274). Entsteht auch bei der Oxydation der 2-[β-Sulfo-hydrazino]-zimtsäure (Bd. XV, S. 634), gelöst in Natronlauge, durch gelbes Quecksilberoxyd (E. F., TAFEL, *A.* 227, 325). — Das Natriumsalz wird durch Zink und Essigsäure oder durch Natriumsulfit sehr leicht in das Natriumsalz der 2-[β-Sulfo-hydrazino]-zimtsäure $HO_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$ umgewandelt (E. F., T.). Beim Erwärmen mit Salzsäure wird es unter Bildung von Indazyl-(3)-essigsäure (Syst. No. 3646) zersetzt (E. F., T.). — Saures Natriumsalz. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser durch Alkohol gefällt). Enthält Wasser, das bei 105° entweicht, wobei das Salz eine hellgelbe Farbe annimmt (E. F., T.).

N:N·SO₃H / ·CH:CH·CO₂H

4-Benzolazo-zimtsäure $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 4-Benzolazo-benzaldehyd (S. 209) bei 180° (FREUNDLER, DE LABORDERIE, *C. r.* 135, 1117). In besserer Ausbeute durch Erhitzen einer alkoh. Lösung von Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) mit 4-Amino-zimtsäure (Bd. XIV, S. 521) auf dem Wasserbade in Gegenwart von Eisessig (F., DE L.). — Rosafarbene Blättchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 245° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Essigsäure.

Methylester $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Rote Nadeln. F: 145°; schwer löslich in Alkohol und Benzol (F., DE L., *C. r.* 135, 1117).

Äthylester $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Rote Nadeln. F: 101° bis 102° (F., DE L., *C. r.* 135, 1118).

Amid $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$. Orangerote Blättchen. F: 228° bis 229°; löslich in Aceton (F., DE L., *C. r.* 135, 1117).

Zimtsäureäthylester-⟨4 azo 4⟩-phenol-acetat $C_{19}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-zimtsäureäthylester (Bd. XIV, S. 522), Kuppeln der Diazoverbindung mit Phenol und Acetylieren des entstandenen Produktes (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 57, 361). — Über das Auftreten verschiedener krystallinisch-flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER.

p.p'-Azozimtsäure-diäthylester $C_{22}H_{22}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-zimtsäure-äthylester durch Behandlung mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung (VORLÄNDER, *B.* 40, 1427; vgl. V., MEYER, *A.* 320, 127). — Rotorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Über das Auftreten verschiedener fester und verschiedener flüssiger Formen beim Schmelzen und Erstarren vgl. V., *B.* 40, 1427.

2. Azoderivat der 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1) $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 625).

[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1)]-⟨8 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{21}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) und β-Naphthol in alkal. Lösung (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* 35, 4224). — Roter Niederschlag.

OH / N:N / HO₂C·HC / CH₂ / H₂C—CH₂

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

c) Azoderivat einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-16}O_2$.

```
OH          CH3     CH3          OH
   ·N:N·        ·CH·      ·N:N·
            CH3  CO2H  CH3
```

2.5.2'.5' - Tetramethyl - diphenylessigsäure - 4.4' - bis - [⟨azo 1⟩ - naphthol - (2)] $C_{38}H_{32}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylessigsäure (Bd. XIV, S. 544) durch Kupplung mit β-Naphthol in verd. Kalilauge (HELLER, *A.* **358**, 371). — Rote bronzeglänzende Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Erweicht bei ca. 195°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. Azoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Azoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

Azoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. ***Azoderivat der Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 785).

2.5 - Bis - benzolazo - cyclohexadien - (1.4) - dicarbonsäure - (1.4) - diäthylester, 2.5 - Bis - benzolazo - $\Delta^{1.4}$ - dihydroterephthalsäure - diäthylester $C_{24}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C{\lessgtr}{}^{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}_{CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)}{\gtrless}C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei Behandlung einer alkoh. Lösung von 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 386) mit einer wäßr. Kupferacetatlösung (BAEYER, JAY, JACKSON, *B.* **24**, 2692; BAEYER, v. BRÜNING, *B.* **24**, 2698). Durch längeres Kochen der absolut-alkoholischen Lösung von 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 386) mit einer gesättigten, mit etwas Eisessig versetzten alkoholischen Lösung von Kupferacetat (BAE., v. BR., *B.* **24**, 2695, 2698). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (BAE., JAY, JACK.; BAE., v. BR.). — Wird von Brom in konz. Schwefelsäure zu 2.5-Bis-benzolazo-terephthalsäure-diäthylester (S. 244) oxydiert (BAE., v. BR.). Geht durch Reduktion in 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester über (BAE., v. BR.).

2. ***Azoderivat der Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.4)*** $C_8H_8O_4 = C_6H_6(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 786).

2.5 - Bis - benzolazo - cyclohexadien - (2.5) - dicarbonsäure - (1.4) - diäthylester, 2.5 - Bis - benzolazo - $\Delta^{2.5}$ - dihydroterephthalsäure - diäthylester $C_{24}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C{\lessgtr}{}^{CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH}_{CH\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)}{\gtrless}C\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine siedende Lösung von 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 386) in absol. Alkohol mit einer heißen, gesättigten, mit etwas Eisessig versetzten, alkoholischen Lösung von Kupferacetat (BAEYER, v. BRÜNING, *B.* **24**, 2693). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird in alkoh. Lösung durch Brom zu 2.5-Bis-benzolazo-terephthalsäure-diäthylester (S. 244) oxydiert. Durch Reduktion entsteht 2.5-Bis-phenylhydrazino-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester (Bd. XV, S. 386).

b) Azoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Azoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_6O_4$.

1. ***Azoderivate der Phthalsäure*** $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 791).

```
HO2C CO2H    HO2C CO2H
     —N:N—
```

Azobenzol - tetracarbonsäure - (2.3.2'.3'), 3.3' - Azophthalsäure $C_{16}H_{10}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3-Nitrophthalsäure (Bd. IX, S. 823) in verd. Natronlauge zur schwach alkal. Reaktion, trägt auf je 100 g der Säure das aus 60 g Natrium und 4 kg Quecksilber hergestellte Natriumamalgam in kleinen Portionen unter Umschütteln und Abkühlen ein und erwärmt dann bis zur Wasserstoffentwicklung auf dem Wasserbade (CLAUS, MAY, *B.* **14**, 1330). — Goldgelber Niederschlag, der aus kochendem Wasser in kleinen Nadeln krystallisiert. Fängt bei 220° an sich zu bräunen und bei 230° zu schmelzen, ist aber erst bei 250°

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

unter Zersetzung völlig geschmolzen. Nicht sehr löslich in kochendem Wasser, Alkohol oder Äther. — Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit Kalk Phenazin (Syst. No. 3487). — $Na_4C_{16}H_6O_8N_2 + 10\,H_2O$. Prismen von der Farbe des Kaliumchromats. In Wasser äußerst löslich. Verwittert an der Luft. Verliert das Krystallwasser bei 110° vollkommen. — $K_4C_{16}H_6O_8N_2 + 6\,H_2O$. Nadeln mit gelbbraunem Metallglanze, die an feuchter Luft zerfließen und bei 110° wasserfrei sind. — $Ag_4C_{16}H_6O_8N_2$. Gelber pulvriger Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. — $Mg_2C_{16}H_6O_8N_2 + 18\,H_2O$. Gelbrote Krystalle; an der Luft beständig. — $Ba_2C_{16}H_6O_8N_2$. Gelber pulvriger Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Tetramethylester $C_{20}H_{18}O_8N_2 = (CH_3\cdot CO_2)_2C_6H_3\cdot N{:}N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-phthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 826) in alkoh. Lösung bei Einw. von Aluminiumamalgam (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* **31**, 489). — Lachsfarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 224—225° (korr.).

Azobenzol-tetracarbonsäure-(3.4.3′.4′), 4.4′-Azo-phthalsäure $C_{16}H_{10}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 828) durch Reduktion mit 2%igem Natriumamalgam in verd. Natronlauge (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 759)[1]. — Lachsfarbenes krystallinisches Pulver. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmilzt nicht bis 360°. — $Ag_4C_{16}H_6O_8N_2$. Rotes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser.

2. *Azoderivate der Isophthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 832).

Isophthalsäure-⟨2 azo 4⟩-phenol, 4′-Oxy-azobenzol-dicarbonsäure-(2.6) $C_{14}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1 Mol.-Gew. 2-Amino-isophthalsäure (Bd. XIV, S. 555), läßt die Lösung in eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenol einfließen und erwärmt allmählich auf 60° (NOELTING, GACHOT, *B.* **39**, 75). — Rote wasserhaltige Nadeln oder gelbe wasserfreie Schuppen (aus siedendem Wasser). Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Bei langsamem Erkalten der wäßr. Lösung der gelben Form scheidet sich die rote Form ab. Behandelt man die rote Form mit kalter konzentrierter Salzsäure, fügt Wasser hinzu und löst durch Erwärmen, so scheidet sich die gelbe Form ab.

Isophthalsäure-⟨2 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], 6′-Oxy-3′-methyl-azobenzol-dicarbonsäure-(2.6) $C_{15}H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 2-Amino-isophthalsäure und p-Kresol in alkal. Lösung (NOELTING, GACHOT, *B.* **39**, 75). — Gelbe oder rote Krystalle. Leicht löslich in Äther oder Alkohol.

3. *Azoderivate der Terephthalsäure* $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 841).

Azobenzol-tetracarbonsäure-(2.5.2′.5′), Azoterephthalsäure $C_{16}H_{10}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam, fällt aus der vom Quecksilber abgegossenen Lösung durch verd. Schwefelsäure ein Gemisch von Hydrazoterephthalsäure und Azoterephthalsäure und behandelt dieses zur Überführung der Hydrazoverbindung in die Azoverbindung in Eisessiglösung mit Natriumnitrit (HOMOLKA, LÖW, *B.* **19**, 1093). Man reduziert Azoxyterephthalsäure (Syst. No. 2214) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam zu der unbeständigen, nicht näher beschriebenen Hydrazoterephthalsäure und oxydiert diese in Eisessig mit Natriumnitrit (H., L., *B.* **19**, 1092). — Gelbe Nadeln (aus Äther). Schwer löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aminoterephthalsäure (Bd. XIV, S. 558) reduziert.

2.5-Bis-benzolazo-terephthalsäure $C_{20}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Einw. von Brom auf 2.5-Bis-benzolazo-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester (S. 242), gelöst in konz. Schwefelsäure, oder auf

[1] Das von BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 760 durch Oxydation von 5.5′-Azophthalid $O\langle{}^{H_2C}_{OC}\rangle C_6H_3\cdot N{:}N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ (Syst. No. 2656) mit Kaliumpermanganat in verd. Alkali erhaltene und als 4.4′-Azophthalsäure angesprochene Produkt ist nach WEGSCHEIDER, *M.* **37** [1916], 57 Anm. 3 ein Gemisch von 4.4′-Azophthalsäure und 4.4′-Azoxyphthalsäure gewesen.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2.5-Bis-benzolazo-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephthalsäure-diäthylester (S. 242), gelöst in Alkohol; man verseift den Diäthylester durch Kochen mit alkoh. Natronlauge (BAEYER, v. BRÜNING, *B.* **24**, 2693, 2694, 2699). — Orangerote Nadeln (aus einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser, Eisessig, Alkohol). Schmilzt oberhalb 250°. Leicht löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{20}H_{12}O_4N_4$. Dunkelrotes Krystallpulver.

Diäthylester $C_{24}H_{22}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (BAE., v. BR., *B.* **24**, 2693).

2. Azoderivat der β-Phenyl-glutarsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 878).

[β-Phenyl-glutarsäure]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨1 azo 3⟩-[β-phenyl-glutarsäure] $C_{21}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurer β-[3-Amino-phenyl]-glutarsäure (Bd. XIV, S. 562) durch Diazotieren und Kuppeln der Diazoverbindung mit β-Naphthol in Natronlauge (KÖTZ, *J. pr.* [2] **75**, 516). — Hochrotes Pulver (aus Alkohol). F: 208°. — Bariumsalz. Rot. Unlöslich in Wasser.

OH CH(CH₂·CO₂H)₂ ·N:N·

c) Azoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Azoderivate der Dicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_4$.

1. *Azoderivat der Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4')* $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 927).

[Diphenyl-dicarbonsäure-(2.4')]-4.2'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] (?) $C_{26}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4.2'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.4')(?) (Bd. XIV, S. 568) und Phenol (Höchster Farbw., D. R. P. 69541; *Frdl.* **3**, 26). — Orangeroter Niederschlag. — Natriumsalz. Orangerote Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

CO₂H ·N:N· ·OH (?) ·CO₂H N:N· ·OH

2. *Azoderivate der Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')* $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 927).

[Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')]-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{26}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1,7 g 4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. XIV, S. 568) und kuppelt die Diazoverbindung mit 2,5 g Phenol, gelöst in Soda (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2578). — Enthält $2H_2O$. Unlöslich in Benzol, etwas löslich in Alkohol.

HO₂C CO₂H HO· ·N:N· ·N:N· ·OH

[Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester]-4.4'-bis-azomalonsäure-diäthylester $C_{32}H_{38}O_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu [3.3'-Dicarbäthoxy-diphenylen-(4.4')]-bis-[mesoxalsäurediäthylester-hydrazon] $(C_2H_5\cdot O_2C)_2C:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot NH\cdot N:C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$, Bd. XV, S. 636.

C₂H₅·O₂C CO₂·C₂H₅ (C₂H₅·O₂C)₂CH·N:N· ·N:N·CH(CO₂·C₂H₅)₂

[Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')]-4.4'-bis-azoacetessigsäureäthylester $C_{26}H_{26}O_{10}N_4$, s. untenstehende Formel. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(acetyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C(CO\cdot CH_3):N\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 636.

HO₂C CO₂H C₂H₅·O₂C·CH(CO·CH₃)·N:N· ·N:N·CH(CO·CH₃)·CO₂·C₂H₅

2. Azoderivate der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3') $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 929).

[Diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester]-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{29}H_{24}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3')-dimethylester (Bd. XIV, S. 570) und Phenol in Gegenwart von Soda (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 253). — Braunrotes Pulver. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in wäßr. Ammoniak.

CH₃·O₂C CO₂·CH₃ HO· ·N:N· ·CH₂· ·N:N· ·OH

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′)-dimethylester]-4.4′-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{37}H_{28}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4.4′-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3.3′)-dimethylester und alkal. β-Naphthollösung (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 252). — Dunkelrote grünschimmernde Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Alkalien und den meisten organischen Solvenzien.

G. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren.

1. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

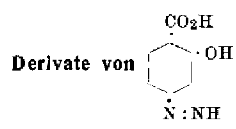
1. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Azoderivate der 2-Oxy-benzoesäure (Salicylsäure)*** $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 43).

Derivat von

Salicylsäure-⟨3 azo 4⟩-resorcin[1], **2.2′.4′-Trioxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Diazo-salicylsäure (Syst. No. 2201) und Resorcin (Bd. VI, S. 796) (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 533). — Tiefdunkelrot. Ist bei 300° nicht geschmolzen. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — $NH_4C_{13}H_9O_5N_2$. Dunkelroter Niederschlag (aus Alkohol durch Äther). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton und Äther.

Derivate von



4-Benzolazo-salicylsäure-nitril[1], **3-Oxy-4-cyan-azobenzol** $C_{13}H_9ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-4-cyan-azobenzol (s. u.) mit Aluminiumchlorid in Tetrachlorkohlenstoff am Rückflußkühler (FINGER, WILNER, *J. pr.* [2] **79**, 452). — Rotgelbe Nädelchen (aus Natriumacetatlösung). — Liefert bei langem Kochen mit alkoh. Kalilauge (nicht rein erhaltene) 4-Benzolazo-salicylsäure.

4-Benzolazo-2-methoxy-benzonitril, 3-Methoxy-4-cyan-azobenzol $C_{14}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Methoxy-4-amino-azobenzol (Syst. No. 2185) mittels Kaliumkupfercyanürlösung bei 60—70° (FINGER, WILNER, *J. pr.* [2] **79**, 452). — Rote Nadeln. — Wird von Aluminiumchlorid in siedendem Tetrachlorkohlenstoff zu 3-Oxy-4-cyan-azobenzol (s. o.) verseift.

Derivate von

5-Benzolazo-salicylsäure[1], **4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid oder Benzoldiazoniumnitrat mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in Natronlauge (STEBBINS, *B.* **13**, 716; LIMPRICHT, *A.* **263**, 224) oder in Sodalösung (v. KOSTANECKI, ZIBELL, *B.* **24**, 1696). — Gelbe Nadeln (aus

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Benzol). F: 218° (L.). Zersetzt sich bei 211° (v. K., Z.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 16° 0,03 g (L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Chloroform, Benzol und heißem Schwefelkohlenstoff (L.). Gibt mit Eisenchlorid in äther. Lösung eine kirschrote Färbung (PUXEDDU, *G*. **36** II, 88). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (L.; A. FISCHER, SCHAAR-ROSENBERG, *B*. **32**, 81), mit Zinkstaub und Natronlauge (L.; DIERBACH, *A*. **273**, 117), mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *B*. **39**, 3930) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, *G*. **36** II, 89) erfolgt Spaltung in Anilin und 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579). Liefert in konz. Schwefelsäure beim Behandeln mit Braunstein den entsprechenden Disazofarbstoff der Diphenylreihe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84893; *Frdl*. **4**, 846). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure auf 65—70° entsteht 5-Benzolazo-3-nitro-salicylsäure (S. 252) (HEWITT, FOX, *Soc*. **79**, 50). Beim Behandeln mit Salpeter und konz. Schwefelsäure unterhalb 20° bildet sich [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 247) (H., F.). Bei gelindem Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure (S. 278) (L.; vgl. ST.). Benzolazosalicylsäure gibt mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure und 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol (S. 126) (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B*. **40**, 3453). Verwendung für Darstellung von Azinfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 87671; *Frdl*. **4**, 436. — $NaC_{13}H_9O_3N_2$ (bei 110°). Gelbe Blättchen (L.). — $Ba(C_{13}H_9O_3N_2)_2$ (bei 150°). Goldgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L.).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure[1], **2′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B*. Man versetzt die Lösung von 20 g 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597) in 55 g rauchender Salzsäure (D: 1,19) und 150 g Wasser mit 11 g Natriumnitrit, gelöst in 30 g Wasser, und gießt nach einigen Minuten in die Lösung von 22 g Salicylsäure in 32 g Ätznatron und 200 g Wasser (HEWITT, STEVENSON, *Soc*. **69**, 1258). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 194°; unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht in heißem Alkohol, Äther, Aceton (H., ST., *Soc*. **69**, 1258). — Beim Kochen mit Anilin entsteht die Verbindung $C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle C_6H_2(CO_2H)\cdot N\cdot C_6H_5$ (?) (Syst. No. 3776) neben anderen Produkten (H., ST., *B*. **31**, 1786). — Salze: H., ST., *Soc*. **69**, 1258. $NH_4C_{13}H_8O_3N_2Cl$. — $KC_{13}H_8O_3N_2Cl$ (bei 100°). — $AgC_{13}H_8O_3N_2Cl$. Braungelber Niederschlag.

Cl, CO_2H; $C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure[1], **3′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin und alkalischer Salicylsäurelösung (HEWITT, *B*. **28**, 803). — Kugelige Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 220—221° (H.). Wird durch Ferrichlorid fast schwarz gefärbt (H.). — $NH_4C_{13}H_8O_3N_2Cl$ (bei 100°) (HEWITT, STEVENSON, *Soc*. **69**, 1262). — $KC_{13}H_8O_3N_2Cl$ (bei 100°) (H., ST.). — $AgC_{13}H_8O_3N_2Cl$. Gelber Niederschlag (H., ST.). — $Ba(C_{13}H_8O_3N_2Cl)_2$. Gelber Niederschlag (H., ST.).

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure[1], **4′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und alkalischer Salicylsäurelösung (HEWITT, STEVENSON, *Soc*. **69**, 1263). — Krystallinisch. F: 237°. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Eisessig und Benzol, löslich in kaltem Aceton, Alkohol und Äther. — $NH_4C_{13}H_8O_3N_2Cl$. — $KC_{13}H_8O_3N_2Cl$ (bei 100°). — $AgC_{13}H_8O_3N_2Cl$. Gelber Niederschlag. — $Ba(C_{13}H_8O_3N_2Cl)_2 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag.

CO_2H; $Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure[1], **2′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B*. Durch Kupplung der aus 50 g 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) bereiteten Diazolösung mit einer Lösung von 50 g Salicylsäure in etwa 500 g 10%iger Natronlauge (ELBS, KEIPER, *J. pr*. [2] **67**, 583). — Braunrotes krystallinisches Pulver. F: 215—217°; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig (E., K.). Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe (E., K.). — Gibt bei der elektrolytischen Reduktion (E., K.) oder bei der Reduktion mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, *B*. **40**, 4208) 2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-benztriazol $C_6H_4\langle{N \atop N}\rangle N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 3803).

NO_2, CO_2H; $C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot OH$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure[1], **3'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Salicylsäure in überschüssiger Natronlauge (GEBEK, *A.* **251**, 188). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 237° unter Schwärzung; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Alkalien (GE.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (GE.) oder mit einer siedenden Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3930) 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) und m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33). Beim Behandeln mit Zinkstaub und Kalilauge in Gegenwart von Alkohol entstehen 5-Amino-salicylsäure und 3.3'-Diamino-azobenzol (S. 305) (GE.; vgl. NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2938). Beim Kochen mit Anilin entstehen Kohlendioxyd, Ammoniak, 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) und eine Verbindung $C_{24}H_{19}N_3$(?) (s. u.) (GE.). — Findet unter dem Namen Alizaringelb GG als Farbstoff Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 48). — $Ba(C_{13}H_8O_5N_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (GE.).

O₂N ... CO₂H: $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

Verbindung $C_{24}H_{19}N_3$(?). *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 1 Tl. [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure mit 5 Tln. Anilin (GEBEK, *A.* **251**, 193). — Rotbraune Nadeln. F: 197°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure[1], **4'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und Salicylsäure in Gegenwart von Ätzalkali (MELDOLA, *Soc.* **47**, 666). Man fügt 2,1 g Natriumnitrat allmählich zu einer Lösung von 5 g 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterhalb 20° (HEWITT, FOX, *Soc.* **79**, 53). Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 5-Benzolazo-salicylsäure (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3453). — Orangebraune Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 253—254° (Zers.) (H., FOX), 257° (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3930). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in siedendem Toluol (M.). — Gibt mit einer siedenden Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in alkal. Lösung 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (GR.).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

5-Benzolazo-2-methoxy-benzoesäure, 4-Methoxy-azobenzol-carbonsäure-(3)[2] $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Benzolazo-2-methoxy-benzoesäure-methylester (S. 248) beim Behandeln von 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge (COLOMBANO, *R. A. L.* [5] **16** II, 549; *G.* **37** II, 480). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162—165°.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot O\cdot CH_3$

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzoesäure], 3'-Nitro-4-acetoxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{11}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid bei 150° (GEBEK, *A.* **251**, 190). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und verd. Alkalien.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-benzoyloxy-benzoesäure], 3'-Nitro-4-benzoyloxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{20}H_{13}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (s. o.) mit Benzoylchlorid auf 100° (G, *A.* **251**, 191). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas oberhalb 240°. Schwer löslich in Alkohol.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

5-Benzolazo-salicylsäure-methylester[1], **4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester** $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) durch Erwärmen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* **263**, 227; HEWITT, STEVENSON, *Soc.* **69**, 1265) oder mit Methyljodid, Methylalkohol und Natron im geschlossenen Rohr auf 100° (L.). Aus Benzoldiazoniumchlorid und Salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 70) in alkal. Lösung (L.). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 108° (L.), 106° (H., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Natronlauge (L.).

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-methylester[1], **2'-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester** $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von 1 g [2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 246) mit 10 ccm Methylalkohol und 1 ccm konz. Schwefelsäure (HEWITT, STEVENSON, *Soc.* **69**, 1259). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109°.

$Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von JACOBSON, *A.* **427**, 199.

Löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Toluol und Nitrobenzol, schwer löslich in kaltem Eisessig und Petroläther, unlöslich in Wasser.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-methylester [1]), **3′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester** $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 246) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (H., St., *Soc.* **69**, 1263). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-methylester [1]), **4′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester** $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 246) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (H., St., *Soc.* **69**, 1264). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Wenig löslich in Chloroform.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-methylester [1]), **3′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester** $C_{14}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim mehrstündigen Erhitzen von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 247) mit Methylalkohol und wenig konz. Schwefelsäure unter Rückfluß (Gebek, *A.* **251**, 189). Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 70) in alkal. Lösung (G.). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-methylester [1]), **4′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester** $C_{14}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 247) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure unter Rückfluß (Grandmougin, Freimann, *J. pr.* [2] **78**, 396). — Orangefarbene Nadeln. F: 166°.

5-Benzolazo-2-methoxy-benzoesäure-methylester, 4-Methoxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) mit Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge, neben 5-Benzolazo-2-methoxy-benzoesäure (S. 247). — Krystalle (aus Alkohol). F: 63—64° (Colombano, *R. A. L.* [5] **16** II, 548; *G.* **37** II, 480).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzoesäure-methylester], 4′-Nitro-4-acetoxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{16}H_{13}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylierung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-methylester (s. o.) (Grandmougin, Freimann, *J. pr.* [2] **78**, 396). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

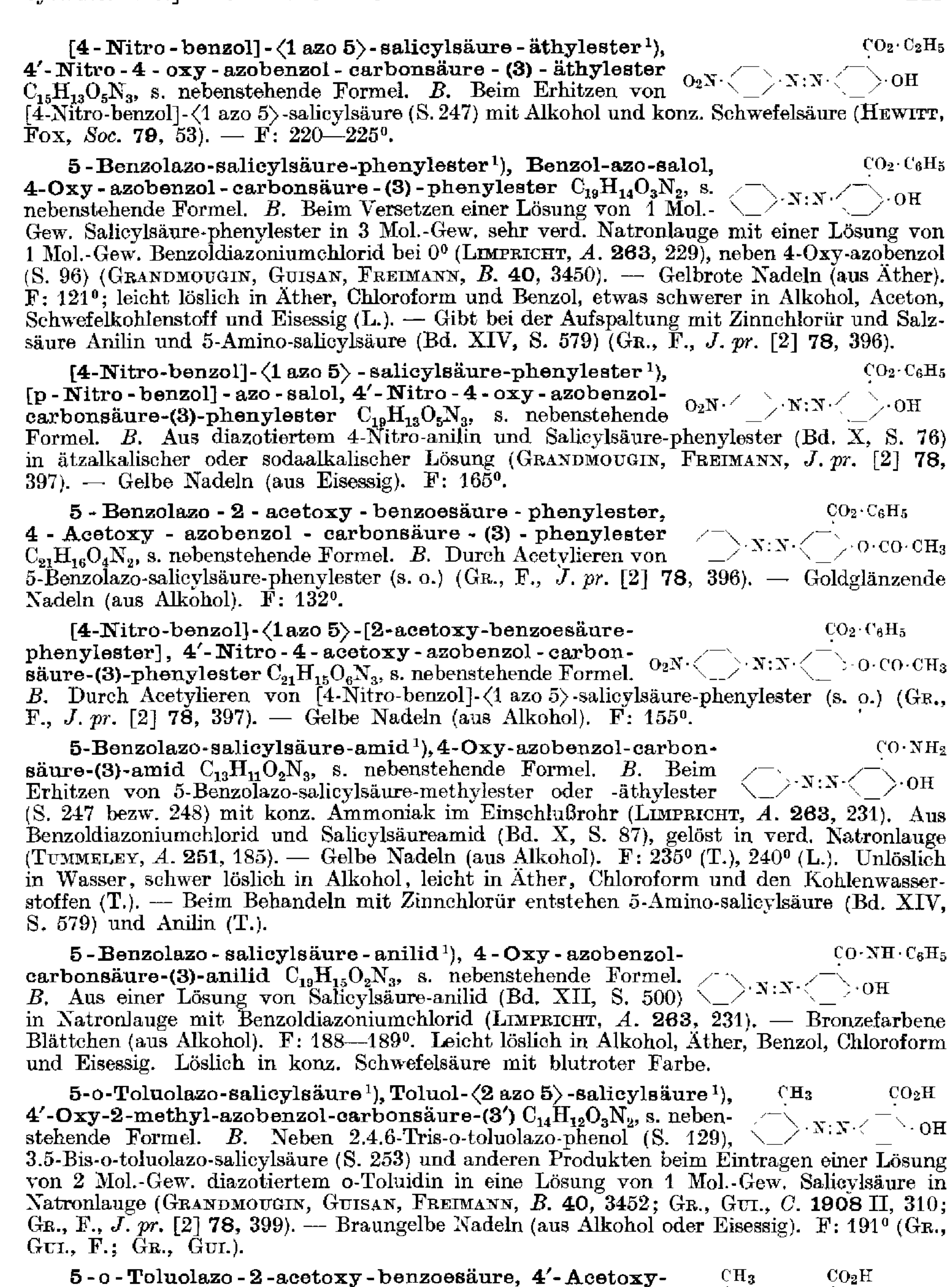
5-Benzolazo-salicylsäure-äthylester [1]), **4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Limpricht, *A.* **263**, 228; Hewitt, Stevenson, *Soc.* **69**, 1265). Beim Erhitzen von 5-Benzolazo-salicylsäure mit Äthyljodid und alkoh. Natronlauge im Einschlußrohr auf 100° (L.). Aus Benzoldiazoniumchlorid und Salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 73) in alkal. Lösung (L.). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 101° (L.), 88—89° (St.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und verd. Natronlauge (L.).

[2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-äthylester [1]), **2′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [2-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 246) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Hewitt, Stevenson, *Soc.* **69**, 1259). — F: 90—96°.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-äthylester [1]), **3′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 246) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (H., St., *Soc.* **69**, 1263). — F: 102—103°.

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-äthylester [1]), **4′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthyleter** $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 246) mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure (H., St., *Soc.* **69**, 1264). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.



[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-äthylester[1]), **4′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{15}H_{13}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 247) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (HEWITT, FOX, *Soc.* **79**, 53). — F: 220—225°.

5-Benzolazo-salicylsäure-phenylester[1]), **Benzol-azo-salol, 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-phenylester** $C_{19}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure-phenylester in 3 Mol.-Gew. sehr verd. Natronlauge mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid bei 0° (LIMPRICHT, *A.* **263**, 229), neben 4-Oxy-azobenzol (S. 96) (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3450). — Gelbrote Nadeln (aus Äther). F: 121°; leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (L.). — Gibt bei der Aufspaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure Anilin und 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) (GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 396).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-phenylester[1]), **[p-Nitro-benzol]-azo-salol, 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-phenylester** $C_{19}H_{13}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und Salicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 76) in ätzalkalischer oder sodaalkalischer Lösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 397). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 165°.

5-Benzolazo-2-acetoxy-benzoesäure-phenylester, 4-Acetoxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-phenylester $C_{21}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylieren von 5-Benzolazo-salicylsäure-phenylester (s. o.) (GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 396). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 132°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzoesäure-phenylester], 4′-Nitro-4-acetoxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-phenylester $C_{21}H_{15}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Acetylieren von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure-phenylester (s. o.) (GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 397). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

5-Benzolazo-salicylsäure-amid[1]), **4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-amid** $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Benzolazo-salicylsäure-methylester oder -äthylester (S. 247 bezw. 248) mit konz. Ammoniak im Einschlußrohr (LIMPRICHT, *A.* **263**, 231). Aus Benzoldiazoniumchlorid und Salicylsäureamid (Bd. X, S. 87), gelöst in verd. Natronlauge (TUMMELEY, *A.* **251**, 185). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (T.), 240° (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und den Kohlenwasserstoffen (T.). — Beim Behandeln mit Zinnchlorür entstehen 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) und Anilin (T.).

5-Benzolazo-salicylsäure-anilid[1]), **4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-anilid** $C_{19}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus einer Lösung von Salicylsäure-anilid (Bd. XII, S. 500) in Natronlauge mit Benzoldiazoniumchlorid (LIMPRICHT, *A.* **263**, 231). — Bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

5-o-Toluolazo-salicylsäure[1]), **Toluol-⟨2 azo 5⟩-salicylsäure**[1]), **4′-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3′)** $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.4.6-Tris-o-toluolazo-phenol (S. 129), 3.5-Bis-o-toluolazo-salicylsäure (S. 253) und anderen Produkten beim Eintragen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. diazotiertem o-Toluidin in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in Natronlauge (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3452; GR., GUI., *C.* **1908** II, 310; GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 399). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 191° (GR., GUI., F.; GR., GUI.).

5-o-Toluolazo-2-acetoxy-benzoesäure, 4′-Acetoxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3′) $C_{16}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-o-Toluolazo-salicylsäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (GUISAN, Dissertation [Zürich 1907], S. 21). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145° (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3452; GR., GUI., *C.* **1908** II, 310).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5-m-Toluolazo-salicylsäure[1]**, Toluol-⟨3 azo 5⟩-salicylsäure**[1]**, 4'-Oxy-3-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3')** $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen diazotiertem m-Toluidin und Salicylsäure in Natronlauge (GUISAN, Dissertation [Zürich 1907], S. 22). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 208° (GR., GUI., *C.* **1908** II, 310).

5-m-Toluolazo-2-acetoxy-benzoesäure, 4'-Acetoxy-3-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3') $C_{16}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-m-Toluolazo-salicylsäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (GUI., Dissertation [Zürich 1907] S. 22). — F: 155° (GR., GUI., *C.* **1908** II, 310).

5-p-Toluolazo-salicylsäure[1]**, Toluol-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure**[1]**, 4-Oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.5-Bis-p-toluolazo-salicylsäure (S. 253) und 2.4.6-Tris-p-toluolazo-phenol (S. 129) (FREIMANN, Dissertation [Zürich 1908], S. 60), beim Eintragen einer Lösung von diazotiertem p-Toluidin in eine natronalkalische Lösung von Salicylsäure (GRANDMOUGIN, GUISAN, *B.* **40**, 4207). — Bräunliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212—213° (GR., GUI., *B.* **40**, 4207), 214° (GR., GUI., *C.* **1908** II, 310). — Gibt mit Salpeter und konz. Schwefelsäure [3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure (s. u.) (GR., GUI., *B.* **40**, 4207).

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure[1]**, 2'-Brom-4-oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{14}H_{11}O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-4-amino-toluol und Salicylsäure, gelöst in Kalilauge (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1784). — F: 228° (H., ST., *B.* **31**, 1784). — Beim Erhitzen mit α-Naphthylamin und salzsaurem α-Naphthylamin auf 150° entsteht die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(Cl)(C_{10}H_7)}>C_6H_2(CO_2H)\cdot NH\cdot C_{10}H_7$ (?) (Syst. No. 3776) (H., ST., *B.* **31**, 1786).

[2-Nitro-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure[1]**, 3'-Nitro-4-oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{14}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol und Salicylsäure in alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 242°.

[3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure[1]**, 2'-Nitro-4-oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{14}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol mit alkal. Salicylsäurelösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, *B.* **40**, 4206; *C.* **1908** II, 310). Durch 48-stdg. Stehen von 15 g 5-p-Toluolazo-salicylsäure (s. o.) mit 300 ccm konz. Schwefelsäure und 6 g Salpeter (GR., GUI., *B.* **40**, 4207; *C.* **1908** II, 310). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 213° (GR., GUI., *B.* **40**, 4206). — Liefert bei der Reduktion mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ 2-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-5-methyl-benztriazol (s. nebenst. Formel, Syst. No. 3804) (GR., GUI., *B.* **40**, 4207).

5-p-Toluolazo-2-acetoxy-benzoesäure, 4-Acetoxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-p-Toluolazo-salicylsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GR., GUI., *B.* **40**, 4207). — Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157° (GR., GUI., *B.* **40**, 4207), 159,5° (GR., GUI., *C.* **1908** II, 310).

[2-Nitro-toluol]-⟨4 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzoesäure], 3'-Nitro-4-acetoxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Krystalle. F: 171° (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310).

[3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzoesäure], 2'-Nitro-4-acetoxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{13}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (GR., GUI., *B.* **40**, 4206). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure-methylester [1]), **2'-Brom-4-oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester** $C_{15}H_{13}O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [3-Brom-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure (S. 250) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure unter Rückfluß (HEWITT, STEVENSON, *B.* **31**, 1785). — F: 134°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

$CH_3\cdot C_6H_3(Br)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot CH_3)\cdot OH$

[3-Brom-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure-äthylester [1]), **2'-Brom-4-oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester** $C_{16}H_{15}O_3N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [3-Brom-toluol]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure (S. 250) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (H., ST., *B.* **31**, 1785). — Gelbe Nadeln. F: 116°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

$CH_3\cdot C_6H_3(Br)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot OH$

5-α-Naphthalinazo-salicylsäure [1]), **Naphthalin-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure** [1]) $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben einem amorphen braunen Produkt, aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und Salicylsäure in alkal. Lösung (FRANKLAND, *Soc.* **37**, 747; GEBEK, *A.* **251**, 195). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 212° unter Schwärzung; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin eine Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$(?) (s. u.) (G.). Zerfällt beim Erhitzen mit Zinn und konz. Salzsäure in α-Naphthylamin und 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) (F.). — $NaC_{17}H_{11}O_3N_2$. Krystalle. Löslich in 1420 Tln. kalten und in 644 Tln. kochenden Wassers (F.).

$C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$(?). *B.* Beim Kochen von 5-α-Naphthalinazo-salicylsäure (s. o.) mit überschüssigem Anilin (GEBEK, *A.* **251**, 196). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren.

5-β-Naphthalinazo-salicylsäure [1]), **Naphthalin-⟨2 azo 5⟩-salicylsäure** [1]) $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem β-Naphthylamin und Salicylsäure in alkal. Lösung (GEBEK, *A.* **251**, 196). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

$C_{10}H_7\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3$(?). *B.* Beim Kochen von 5-β-Naphthalinazo-salicylsäure (s. o.) mit Anilin (GEBEK, *A.* **251**, 196). — Braune Blättchen (aus Benzol). F: 236°. Leicht löslich in Benzol, weniger in Äther.

Phenol-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure [1]), **Salicylsäure-⟨5 azo 4⟩-phenol** [1]), **4.4'-Dioxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von diazotierter Anilin-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 66434; *Frdl.* **3**, 642; GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310). Aus diazotiertem 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Salicylsäure (Bd. X, S. 43) (GR., GUI.). Aus diazotierter 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) und Phenol (GR., GUI.). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236° (GR., GUI.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben (GR., GUI.).

$HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

Phenetol-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure [1]), **4-Oxy-4'-äthoxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{15}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) und Salicylsäure in alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310). — Grünliches krystallinisches Pulver (aus Äther). F: 208°. — Findet unter dem Namen Alizaringelb 5 G Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 96 Anm.).

$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

Phenetol-⟨4 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzoesäure], 4'-Äthoxy-4-acetoxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{16}O_5N_2$, s. nebenst. Formel. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158,5° (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310).

$C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$

Anthrachinon-⟨2 azo 5⟩-salicylsäure [1]) $C_{21}H_{12}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumchlorid-(2) und Salicylsäure in alkal. Lösung (KAUFLER, *C.* **1904** I 289). — Orangerote krystallinische Flocken (aus Amylalkohol). F: 270° (Zers.).

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot OH$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Benzoesäure - ⟨2 azo 5⟩ - salicylsäure[1], **4′ - Oxy - azobenzol-dicarbonsäure-(2.3′)** $C_{14}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) und Salicylsäure in alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 219° unter Sublimation.

Benzoesäure - ⟨3 azo 5⟩ - salicylsäure[1], **4 - Oxy - azobenzol-dicarbonsäure-(3.3′)** $C_{14}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure und Salicylsäure in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 58271; *Frdl.* 3, 614; GR., GUI., *C.* **1908** II, 310). — Krystalle. Schmilzt gegen 280° unter Kohlendioxydentwicklung (GR., GUI.).

[Naphthol - (2)] - ⟨1 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 5⟩ - salicylsäure[1], **Salicylsäure - ⟨5 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol-(2)**[1] $C_{23}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Anilin-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure und einer alkal. Lösung von β-Naphthol (MELDOLA, *Soc.* **47**, 667). — Braune Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 255°. Unlöslich in kochendem Toluol, wenig löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich-blau.

Diphenyl - 4.4′ - bis - [⟨azo 5⟩ - salicylsäure][1] $C_{26}H_{18}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von Benzidin und Kupplung mit Salicylsäure in natronalkalischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 31658; *Frdl.* 1, 465). Durch Elektrolyse eines Gemisches von Benzidin, Natriumsalicylat, Natriumnitrit und Wasser an einer Platinanode (LÖB, *Z. El. Ch.* **10**, 238). — Natriumsalz. Gelbbraunes krystallinisches Pulver. Schwer löslich, selbst in siedendem Wasser (B. & Co.). Findet unter dem Namen Chrysamin G als Farbstoff Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 342).

3.3′ - Dimethyl - diphenyl - 4.4′ - bis - [⟨azo 5⟩ - salicylsäure][1] $C_{28}H_{22}O_6N_4$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Diazotierung von o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) und Kupplung mit Salicylsäure in natronalkalischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 31658; *Frdl.* 1, 465). — Natriumsalz. Gelbbraunes krystallinisches Pulver. Schwer löslich, selbst in siedendem Wasser (B. & Co.).

Salicylsäure - diazosulfonsäure - (5)[1] $C_7H_6O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 10 Tln. 5-Diazo-salicylsäure (Syst. No. 2201) in eine Lösung von 15 Tln. Kaliumsulfit und 14 Tln. Kaliumcarbonat (AUDEN, Dissertation [Tübingen 1897], S. 16; *Chem. N.* **80**, 302). — $K_2C_7H_4O_6N_2S$. Gelbe Platten (aus Wasser). Ziemlich beständig.

5-Benzolazo - 3 - nitro-salicylsäure[1], **5-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_9O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 10 g 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) mit 45 ccm Wasser und 20 ccm Salpetersäure (D: 1,36) auf 65—70° (HEWITT, FOX, *Soc.* **79**, 50). Entsteht auch in wenig glatter Reaktion durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 3-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 114) (H., F.). — Gelblichrote Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus verd. Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser. Gibt schwer lösliche Niederschläge mit fast allen Schwermetallsalzen, Magnesium-, Barium- und Calciumsalzen.

Methylester $C_{14}H_{11}O_5N_3 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5 - Benzolazo - 3 - nitro - salicylsäure (s. o.) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (H., F., *Soc.* **79**, 52). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 132—134°.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Benzolazo-3-nitro-salicylsäure (s. o.) mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (H., F., *Soc.* **79**, 53). — Gelbe Nadeln. F: 128—129°.

Derivate von $HN{:}N\cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)\cdot N{:}NH$

3.5 - Bis - benzolazo - salicylsäure[1] $C_{19}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) und 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129), beim Hinzufügen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid zu einer Lösung

[1] Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure in Natronlauge (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3451). — Rötlichbraune Nadeln (aus Chloroform). F: 218°. Leicht löslich in Nitrobenzol, Alkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform mit dunkelroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben und wird beim Verdünnen rotviolett. Schwer löslich in kalten, löslich in warmen Alkalien, fast unlöslich in Carbonaten. — Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure 3.5-Diamino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 587).

3.5-Bis-benzolazo-2-acetoxy-benzoesäure $C_{21}H_{16}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure (S. 252) (GR., GUI., F., *B.* **40**, 3452). — F: 196°.

3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure-methylester[1]) $C_{20}H_{16}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylieren der 3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure (S. 252) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 398). Aus 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 1 Mol.-Gew. Salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 70) in ätzalkalischer Lösung (GR., F.). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

3.5-Bis-benzolazo-2-acetoxy-benzoesäure-methylester $C_{22}H_{18}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3$. Gelbrote Nadeln. F: 145° (GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 398).

3.5-Bis-o-toluolazo-salicylsäure[1]) $C_{21}H_{18}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-o-Toluolazo-salicylsäure (S. 249) und 2.4.6-Tris-o-toluolazo-phenol (S. 129) und anderen Produkten, beim Eintragen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure unter Eiskühlung (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3452; GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 399). — Metallglänzende dunkelviolette Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (GR., GUI., F.; GR., F.). Löslich in Nitrobenzol und Chloroform mit dunkelroter, in Eisessig mit rotbrauner und in Alkohol und Aceton mit gelbbrauner Farbe (GR., F.).

3.5-Bis-o-toluolazo-2-acetoxy-benzoesäure $C_{23}H_{20}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Bis-o-toluolazo-salicylsäure (s. o.) (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3452; GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 400). — Gelbe Krystalle. F: 173° (GR., GUI., F.; GR., F.).

3.5-Bis-o-toluolazo-salicylsäure-methylester[1]) $C_{22}H_{20}O_3N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus der 3.5-Bis-o-toluolazo-salicylsäure (s. o.) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 400). — Braungelbe Nadeln. F: 154°.

3.5-Bis-m-toluolazo-salicylsäure[1]) $C_{21}H_{18}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.4.6-Tris-m-toluolazo-phenol (S. 129) und 5-m-Toluolazo-salicylsäure (S. 250) beim Eintragen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. m-Toluoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure unter Eiskühlung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 400; FREIMANN, Dissertation [Zürich 1908], S. 58). — Braunolive Nadeln. F: 210°.

3.5-Bis-m-toluolazo-2-acetoxy-benzoesäure $C_{23}H_{20}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Bis-m-toluolazo-salicylsäure (s. o.) (GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 401). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

3.5-Bis-p-toluolazo-salicylsäure[1]) $C_{21}H_{18}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 5-p-Toluolazo-salicylsäure (S. 250) und 2.4.6-Tris-p-toluolazo-phenol (S. 129) (FREIMANN, Dissertation [Zürich 1908], S. 60), beim Eintragen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Salicylsäure (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 401). — Braune bis olivfarbene Nädelchen (aus Nitrobenzol, Chloroform oder Eisessig). F: 214° (GR., F.), 216° (F.).

3.5-Bis-p-toluolazo-2-acetoxy-benzoesäure $C_{23}H_{20}O_4N_4 = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5-Bis-p-toluolazo-salicylsäure (s. o.) (GR., F., *J. pr.* [2] **78**, 401). — Rotbraune Tafeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 198°.

2. ***Azoderivate der 3-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 134).

6-Benzolazo-3-oxy-benzoesäure, 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-benzoesäure

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

in Natronlauge (LIMPRICHT, *A.* **263**, 234; PUXEDDU, *G.* **36** II, 309) oder in Sodalösung (v. KOSTANECKI, ZIBELL, *B.* **24**, 1696; GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 406). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol oder gelbbraune Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 213° (L.; P.), 221° (G., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol (L.). — Beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (L.) oder mit Phenylhydrazin (P.) entsteht 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Bd. XIV, S. 591).

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-benzoesäure], 3′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin durch Kuppeln mit 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (PUXEDDU, *G.* **36** II, 312). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 225—227°. Löslich in organischen Solvenzien; löslich in konz. Säuren und verdünnten Alkalien. — Gibt durch Reduktion mit Phenylhydrazin 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Bd. XIV, S. 591).

Cl CO₂H
·N:N· ·OH

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-benzoesäure], 4′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem 4-Chlor-anilin mit 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (P., *G.* **36** II, 312). — Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 235—236° (Zers.). Löslich in organischen Solvenzien; löslich in konz. Säuren und verdünnten Alkalien. — Bei der Reduktion mit Phenylhydrazin entsteht 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Bd. XIV, S. 591).

CO₂H
Cl· ·N:N· ·OH

6-Benzolazo-3-oxy-benzoesäure-methylester, 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der methylalkoholischen Lösung von 6-Benzolazo-3-oxy-benzoesäure (S. 253) mit konz. Schwefelsäure (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 406). — Braune Nadeln (aus verd. Essigsäure oder Methylalkohol). F: 78—79°.

CO₂·CH₃
·N:N· ·OH

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-benzoesäure-methylester], 4′-Chlor-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-methoxy-benzoesäure-methylester] (s. u.) aus [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-oxy-benzoesäure] (s. o.), gelöst in 2 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge, mit 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (COLOMBANO, *R. A. L.* [5] **16** II, 550; *G.* **37** II, 482). — Rote Kryställchen (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Carbonaten.

CO₂·CH₃
Cl· ·N:N· ·OH

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-methoxy-benzoesäure-methylester], 4′-Chlor-4-methoxy-azobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{15}H_{13}O_3N_2Cl$. s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Orangegelbe nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 89° bis 90° (C., *R. A. L.* [5] **16** II, 550; *G.* **37** II, 482).

CO₂·CH₃
Cl· ·N:N· ·O·CH₃

6-o-Toluolazo-3-oxy-benzoesäure, Toluol-⟨2 azo 6⟩-[3-oxy-benzoesäure], 4′-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(2′) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem o-Toluidin mit 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (PUXEDDU, *G.* **36** II, 311). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien; unlöslich in verdünnten, löslich in konzentrierten Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Bd. XIV, S. 591).

CH₃ CO₂H
·N:N· ·OH

6-p-Toluolazo-3-oxy-benzoesäure, Toluol-⟨4 azo 6⟩-[3-oxy-benzoesäure], 4-Oxy-4′-methyl-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem p-Toluidin mit 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (P., *G.* **36** II, 312). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (Zers.). Löslich in organischen Solvenzien; löslich in konz. Säuren und verdünnten Alkalien. — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Bd. XIV, S. 591).

CO₂H
CH₃· ·N:N· ·OH

Benzoesäure-⟨3 azo 6⟩-[3-oxy-benzoesäure], 4-Oxy-azobenzol-dicarbonsäure-(2.3′) $C_{14}H_{10}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben viel 3-Oxy-benzoesäure und einer braunen amorphen Säure, wenn eine wäßr. Lösung von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) einige Tage mit Bariumcarbonat oder Calciumcarbonat in Berührung bleibt (GRIESS, *J. pr.* [2] **1**, 106). Durch Kuppeln von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) mit 3-Oxy-benzoesäure in alkal. Lösung (GR., *B.* **9**, 630). — Goldgelbe Nadeln. Verpufft schwach beim Erhitzen; sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol und Äther (GR., *J. pr.* [2] **1**, 106). — $Ag_2C_{14}H_8O_5N_2$. Gelber schleimiger Niederschlag (GR., *J. pr.* [2] **1**, 106).

HO₂C CO₂H
·N:N· ·OH

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2.6 - oder 4.6 - Bis - benzolazo - 3 - oxy - benzoesäure $C_{19}H_{14}O_3N_4$, Formel I oder II. *B.* Entsteht neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 226—227° (s. u.) bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. 3-Oxy-benzoesäure in sodaalkalischer Lösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 407). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 222—223°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, besonders in Methylalkohol; leicht löslich in Sodalösung und in Natronlauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen rotviolett wird.

4.6- oder 2.6-Bis-benzolazo-3-oxy-benzoesäure $C_{19}H_{14}O_3N_4$, Formel II oder I (s. o.). *B.* s. im vorangehenden Artikel. F: 226—227°; schwer löslich in Methylalkohol (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 408).

Methylester $C_{20}H_{16}O_3N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_6H_2(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen der 4.6- oder 2.6-Bis-benzolazo-3-oxy-benzoesäure vom Schmelzpunkt 226–227° (s. o.) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 408). — Bronzegelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 183°. Schwer löslich in Soda und Natronlauge.

4.6- oder 2.6-Bis-[3-carboxy-benzolazo]-3-oxy-benzoesäure $C_{21}H_{14}O_7N_4$, Formel III oder IV. *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer wäßr. Lösung von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) mit Soda (GRIESS, *J. pr.* [2] **1**, 107). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 4-Oxy-azobenzol-dicarbonsäure-(2.3') (S. 254) mit einer wäßr. Lösung von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) (GR., *B.* **9**, 630). — Braunrote Körner oder Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol (GR., *J. pr.* [2] **1**, 107). — $Ag_4C_{21}H_{10}O_7N_4$. Rotbrauner Niederschlag (GR., *J. pr.* [2] **1**, 107; *B.* **9**, 630).

3. *Azoderivate der 4-Oxy-benzoesäure* $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 149).

3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure, 6-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-benzoesäure in ätzalkalischer oder sodaalkalischer Lösung, neben 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) und 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **40**, 3454; *J. pr.* [2] **78**, 402). Der Äthylester (S. 256) entsteht, neben Triphendioxazin-dicarbonsäure-diäthylester (s. nebenst. Formel; Syst. No. 4645), bei 1—2-tägigem Stehen von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 594) mit 1 Mol.-Gew. Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230), beide gelöst in wenig Eisessig; dem Niederschlag entzieht man den 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure-äthylester durch Digerieren mit Essigsäure bei 50° und Fällen der Lösung durch Wasser; man verseift den Ester durch kurzes Kochen mit Alkalilauge (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 989, 993). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 219,5—221° (AU., R.), 220° (G., F., *B.* **40**, 3454). Leicht löslich in der Hitze in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in heißem Ligroin oder Benzol (AU., R.); löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; leicht löslich in Sodalösung und verd. Natronlauge beim Erwärmen (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 402). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 200° zum größten Teil unverändert (AU., R.).

3-Benzolazo-4-acetoxy-benzoesäure, 6-Acetoxy-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Acetylieren von 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **40**, 3454; *J. pr.* [2] **78**, 402). — Orangerote Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 205°.

3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure-methylester, 6-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-methylester $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus je 1 Mol.-Gew. 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 593) und Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) bei

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

1—2-tägigem Stehen in Eisessiglösung (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 993). — Orangerote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 116—117° (AU., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 365.

3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure-äthylester, 6-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kuppeln von Benzoldiazoniumchlorid mit 4-Oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 159) bei Gegenwart von Sodalösung (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 404). Durch Kochen von 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure (S. 255) in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 403). Eine weitere Bildung s. bei 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure. — Orangerote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 103—105° (G., F.), 105—106° (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 993). Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln außer in kaltem Ligroin (AU., R.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 366. — Wird durch Kochen mit Alkalilauge verseift (AU., R.).

3-Benzolazo-4-acetoxy-benzoesäure-äthylester, 6-Acetoxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure-äthylester (s. o.) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 405). — Gelborange Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 137°.

3-o-Toluolazo-4-oxy-benzoesäure, Toluol-⟨2 azo 3⟩-[4-oxy-benzoesäure], 6'-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3') $C_{14}H_{12}O_3N_2$ (Formel I). *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und 4-Oxy-benzoesäure in ätzalkalischer Lösung neben dem

I. [Strukturformel: CH_3, $N:N$, CO_2H, OH] II. [Strukturformel: $N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, C, N, N]

2.4-Bis-o-toluolazo-phenol vom Schmelzpunkt 116° (S. 127) und dem Indiazon-o-tolylhydrazon der Formel II (Syst. No. 3568), oder in sodaalkalischer Lösung neben 2.4-Bis-o-toluolazo-phenol (F: 116°) und 4-o-Toluolazo-phenol (S. 105) (G., F., *J. pr.* [2] 78, 403). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 223°.

Äthylester $C_{16}H_{16}O_3N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben dem 2.4-Bis-o-toluolazo-phenol vom Schmelzpunkt 150° durch Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 159) in Sodalösung (G., F., *J. pr.* [2] 78, 405). — F: 105°. Gibt bei der Verseifung mit alkoh. Kalilauge 3-o-Toluolazo-4-oxy-benzoesäure (s. o.).

3-p-Toluolazo-4-oxy-benzoesäure, Toluol-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-benzoesäure], 6-Oxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und 4-Oxy-benzoesäure in ätzalkalischer oder sodaalkalischer Lösung, neben 2.4-Bis-p-toluolazo-phenol (S. 128) und 2.4.6-Tris-p-toluolazo-phenol (S. 129) (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 403). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236°.

[Strukturformel: $CH_3\cdot$, $\cdot N:N\cdot$, CO_2H, OH]

3-p-Toluolazo-4-acetoxy-benzoesäure, 6-Acetoxy-4'-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 3-p-Toluolazo-4-oxy-benzoesäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 403). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205°.

[4-Methoxy-benzoesäure]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2), Anissäure-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) [1]) $C_{18}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von diazotierter 3-Amino-anissäure (Bd. XIV, S. 593) in eine alkal. Lösung von β-Naphthol (GRIESS, *B.* **14**, 2039). — Rote Nädelchen oder Blättchen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Äther, Chloroform, Benzol und kochendem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblutroter Farbe. — $Ba(C_{18}H_{13}O_4N_2)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Roter aus Nadeln bestehender Niederschlag.

[Strukturformel: OH, $\cdot N:N\cdot$, CO_2H, $O\cdot CH_3$]

6.6'-Dimethoxy-azobenzol-dicarbonsäure-(3.3'), 3.3'-Azo-anissäure [1]) $C_{16}H_{14}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-anissäure (Bd. X, S. 181) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam (ALEXEJEW, *A.* **129**, 344). — Amorpher orangefarbener Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $BaC_{16}H_{12}O_6N_2 + H_2O$. Roter krystallinischer Niederschlag.

[Strukturformel: CO_2H, $\cdot N:N\cdot$, CO_2H, $O\cdot CH_3$, $O\cdot CH_3$]

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch vgl. Bd. X, S. 154.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$.

1. *Azoderivate der 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (o-Kresotinsäure)* $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 220).

5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, Benzol-azo-o-kresotinsäure, 4-Oxy-5-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in sodaalkalischer Lösung (Blank, *B.* **26**, 604) oder natronalkalischer Lösung (Puxeddu, Maccioni, *G.* **37** I, 74). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. X, S. 513) in sodaalkalischer Lösung (B., *B.* **26**, 603). — Goldglänzende gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 198—199° (B.), 199° (P., M.). Äußerst löslich in Alkohol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in heißem Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin (B.; vgl. P., M.); löslich in verd. Alkalien und Alkalicarbonaten; löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe; färbt konz. Salzsäure rot; die absolut-ätherische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung (P., M.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür (Nietzki, Ruppert, *B.* **23**, 3476) oder mit Phenylhydrazin (P., M.) 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. XIV, S. 601). — $NaC_{14}H_{11}O_3N_2$. Gelbe Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 300° (P., M.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (B.).

CO_2H / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2 \cdot OH$ / CH_3

5-o-Toluolazo-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, o-Toluol-azo-o-kresotinsäure, 4'-Oxy-2.5'-dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(3') $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von diazotiertem o-Toluidin in eine alkal. Lösung von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Puxeddu, Maccioni, *G.* **37** I, 77). — Gelbgrünes Pulver (aus Alkohol). Schmilzt bei 210° und zersetzt sich bei 212°. Löslich in organischen Solvenzien; leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Salpetersäure.

CH_3 CO_2H / $\cdot N:N \cdot$ $\cdot OH$ / CH_3

5-p-Toluolazo-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, p-Toluol-azo-o-kresotinsäure, 4-Oxy-5.4'-dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von diazotiertem p-Toluidin in eine alkal. Lösung von 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure (P., M., *G.* **37** I, 78). — Gelbrotes Pulver (aus verd. Alkohol). F: 195°. Löslich in organischen Mitteln; löslich in verd. Alkalien.

CO_2H / $CH_3 \cdot$ $\cdot N:N \cdot$ $\cdot OH$ / CH_3

5-β-Naphthalinazo-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, β-Naphthalin-azo-o-kresotinsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem β-Naphthylamin mit 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure in alkal. Lösung (P., M., *G.* **37** I, 78). — Braunes, fast schwarzes Pulver. F: 229°. Fast unlöslich in Alkalicarbonaten.

CO_2H / $\cdot N:N \cdot$ $\cdot OH$ / CH_3

2. *Azoderivate der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (m-Kresotinsäure)* $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 233).

5-Benzolazo-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, Benzol-azo-m-kresotinsäure, 4-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(5) $C_{14}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in alkal. Lösung (Puxeddu, Maccioni, *G.* **37** I, 78). — Dunkelgelbe prismatische Nädelchen (aus Alkohol). F: 216° (P., M.). Leicht löslich in organischen Solvenzien; löslich in verd. Alkalien, etwas löslich in Carbonaten (P., M.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür (Nietzki, Ruppert, *B.* **23**, 3478) oder mit Phenylhydrazin (P., M.) 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (Bd. XIV, S. 603). — $NaC_{14}H_{11}O_3N_2$. Nädelchen. Schmilzt noch nicht bei 300° (P., M.).

CH_3 / $\cdot N:N \cdot$ $\cdot OH$ / CO_2H

5-o-Toluolazo-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, o-Toluol-azo-m-kresotinsäure, 4-Oxy-2.2'-dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(5) $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem o-Toluidin mit 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in alkal. Lösung (P., M., *G.* **37** I, 80). — Gelbliches Pulver. F: 212°. Leicht löslich in organischen Solvenzien; löslich in Alkalien, etwas löslich in Carbonaten.

CH_3 CH_3 / $\cdot N:N \cdot$ $\cdot OH$ / CO_2H

5-p-Toluolazo-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, p-Toluol-azo-m-kresotinsäure, 4-Oxy-2.4'-dimethyl-azobenzol-carbonsäure-(5) $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem p-Toluidin mit 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in alkal. Lösung (P., M., *G.* **37** I, 81). — Ziegelrote Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 225°. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther und anderen organischen Solvenzien; löslich in verd. Natronlauge, weniger in Alkalicarbonaten.

CH_3 / $CH_3 \cdot$ $\cdot N:N \cdot$ $\cdot OH$ / CO_2H

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5-β-Naphthalinazo-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, β-Naphthalin-azo-m-kresotinsäure $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem β-Naphthylamin mit 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure in alkal. Lösung (P., M., *G.* **37** I, 81). — Gelbgrünes amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 237°.

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)$

3. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$.

1. ***Azoderivate der 2-Oxy-hydrozimtsäure (Melilotsäure)*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 241).

5-Benzolazo-2-oxy-hydrozimtsäure, 5-Benzolazo-hydro-o-cumarsäure[1]**, Benzol-azo-melilotsäure** $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 241) bei Gegenwart von Natriumcarbonat, neben Bis-benzolazo-melilotsäure (s. u.) (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4129). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-hydrozimtsäure, 3.5-Bis-benzolazo-hydro-o-cumarsäure[1]**, Bis-benzolazo-melilotsäure** $C_{21}H_{18}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-hydrozimtsäure in sodaalkalischer Lösung (B., ST., *B.* **37**, 4130). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 5-Benzolazo-2-oxy-hydrozimtsäure (s. o.) in Gegenwart von Natriumcarbonat (B., ST., *B.* **37**, 4130). — Dunkelbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 194°.

$(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

2. ***Azoderivate der 3-Oxy-hydrozimtsäure*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 244).

6-Benzolazo-3-oxy-hydrozimtsäure, 6-Benzolazo-hydro-m-cumarsäure[2] $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Oxy-hydrozimtsäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat, neben etwas 4.6-Bis-benzolazo-3-oxy-hydrozimtsäure (s. u.) (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4130). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

4.6-Bis-benzolazo-3-oxy-hydrozimtsäure, 4.6-Bis-benzolazo-hydro-m-cumarsäure[2] $C_{21}H_{18}O_3N_4$, s. nebenst. Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Oxy-hydrozimtsäure bei Gegenwart von Natriumcarbonat (B., ST., *B.* **37**, 4131). — Braunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 179–180°.

$(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_6H_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

3. ***Azoderivat der 4-Oxy-hydrozimtsäure (Phloretinsäure)*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 244).

3-Benzolazo-4-oxy-hydrozimtsäure, 3-Benzolazo-hydro-p-cumarsäure[3]**, Benzol-azo-phloretinsäure** $C_{15}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-hydrozimtsäure in Gegenwart von Natriumcarbonat (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4131). — Rote Nadeln. F: 140—141°.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

4. Azoderivat der 4-[α-Oxy-isopropyl]-benzoesäure $C_{10}H_{12}O_3 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 272).

2.2'-Bis-[α-oxy-isopropyl]-azobenzol-dicarbonsäure-(5.5') $C_{20}H_{22}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 3-Nitro-4-[α-oxy-isopropyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 273) mit Natriumamalgam und Wasser (WIDMAN, *B.* **15**, 2550). — Gelbe Blätter. Verkohlt beim Schmelzen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, äußerst schwer löslich in kochendem Eisessig. Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. — $Na_2C_{20}H_{20}O_6N_2 + 10H_2O$. Rote Tafeln (aus Wasser). Verliert unter Gelbfärbung alles Krystallwasser bei 110°.

$(CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot C(OH)(CH_3)_2$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Hydro-o-cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 241.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Hydro-m-cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 244.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Hydro-p-cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 244.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

5. Azoderivat der 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure (o-Thymotinsäure) $C_{11}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 280).

3-Benzolazo-6-oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure, Benzol-azo-o-thymotinsäure, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure in natronalkalischer Lösung (PUXEDDU, *G.* **36** II, 307). — Orangegelbe prismatische Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 185—195°. Löslich in den üblichen organischen Solvenzien; löslich in warmer Salpetersäure; löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; löslich in verdünnten Alkalien mit roter Farbe. Färbt sich in ätherischer oder benzolischer Lösung mit Eisenchlorid rotbraun.

[Formel: H_3C, CO_2H; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H(\ldots) \cdot OH$; $CH(CH_3)_2$]

b) Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_8O_3$.

1. *Azoderivate der 2-Oxy-zimtsäure (o-Cumarsäure)* $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 288).

5-Benzolazo-2-oxy-zimtsäure, 5-Benzolazo-o-cumarsäure [1]) $C_{15}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von o-Cumarsäure in wäßr. Natriumcarbonatlösung oder in eine alkoh. o-Cumarsäure-Lösung unter sofortigem Zusatz von Natriumacetatlösung (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4126). — Braunrotes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 206° (Zers.). Läßt sich nicht in eine Disazoverbindung überführen.

[Formel: $CH:CH \cdot CO_2H$; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot OH$]

5-Benzolazo-2-acetoxy-zimtsäure $C_{17}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kochen von 5-Benzolazo-2-oxy-zimtsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (B., ST., *B.* **37**, 4126). — Gelbe Blättchen. F: 167—169°.

2. *Azoderivat der 3-Oxy-zimtsäure (m-Cumarsäure)* $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 294).

6-Benzolazo-3-oxy-zimtsäure, 6-Benzolazo-m-cumarsäure [2]) $C_{15}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Oxy-zimtsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4128). — Hellrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 168° (Zers.). Läßt sich nicht in eine Disazoverbindung überführen.

[Formel: $CH:CH \cdot CO_2H$; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot OH$]

2. Azoderivat der β-[2-Oxy-phenyl]-crotonsäure $C_{10}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$.

β-[2-Oxy-5-anilinoformylazo-phenyl]-crotonsäure $C_{17}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit [β-Chinonyl-crotonsäure]-mono-phenylsemicarbazon $HO_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot C_6H_3(:O):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 384.

[Formel: $CH_3 \cdot C:CH \cdot CO_2H$; $HO \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$]

3. Azoderivate der α-[7-Oxy-5.8-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-propionsäure $C_{15}H_{20}O_3 = (HO)(CH_3)_2C_{10}H_8 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 317).

Benzolazo-d-santonige Säure $C_{21}H_{24}O_3N_2$, Formel I. *B.* Aus d-santoniger Säure (Bd. X, S. 317) und Diazobenzol in alkal. Lösung (WEDEKIND, O. SCHMIDT, *B.* **36**, 1394). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 250°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

[Formel I.: CH_3; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; CH_2, CH_2; $HO \cdot$; CH_2; $CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$; CH_3]

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 288.

[2]) Bezifferung der vom Namen „m-Cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 294.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzolazodesmotroposantonige Säure $C_{21}H_{24}O_3N_2$, Formel I. *B.* Aus desmotroposantoniger Säure (Bd. X, S. 322) und Diazobenzol in sodaalkalischer Lösung (W., O. SCH., *B.* **36**, 1393). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 218°. Löslich in Äther, Benzol, Eisessig, etwas schwerer löslich in Alkohol und Ligroin.

p-Toluolazodesmotroposantonige Säure $C_{22}H_{26}O_3N_2$, Formel II. *B.* Analog der benzolazodesmotroposantonigen Säure (s. o.) (W., O. SCH., *B.* **36**, 1393). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 214°. Schwierig löslich in Sodalösung.

II. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot$ [Ring mit CH_3, HO, CH_3] CH_2 — CH_2 — CH_2 — $CH\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$

c) Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{11}H_8O_3$.

1. *Azoderivate der 1-Oxy-naphthoesäure-(2)* $C_{11}H_8O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 331).

4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in die Lösung von 1 Mol.-Gew. 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 331) in verd. Alkalilauge (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275). — Braune grünschimmernde Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192° (N., GUI.), 194° (Zers.) (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3609). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von wasserfreier Borsäure in Rot umschlägt (GR.). — Gibt bei der Reduktion mit stark salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz von Zinn (N., GUI.) oder mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in wäßrig-alkoholischer Lösung (GR.) Anilin und 4-Amino-1-oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. XIV, S. 629). Reagiert mit Diazobenzol unter Bildung von 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (GR.).

[Formel: OH, CO_2H, $N:N\cdot C_6H_5$]

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 2-Nitroanilin mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **91**, 1260). — Braune Prismen (aus Chloroform). F: 200° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und anderen Mitteln. Löslich in Alkalien mit Permanganatfarbe, in konz. Schwefelsäure mit indogoblauer Farbe.

[Formel: OH, CO_2H, NO_2, $N:N\cdot$]

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 3-Nitro-anilin mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (H., M., *Soc.* **91**, 1261). — Braune Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—225°. Löslich in Alkalien mit purpurroter, in konz. Schwefelsäure mit purpurblauer Farbe.

[Formel: OH, CO_2H, NO_2, $N:N\cdot$]

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{17}H_{11}O_5N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (H., M., *Soc.* **91**, 1260). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 242° (Zers.). Löslich in Nitrobenzol, Pyridin, Chloroform, schwer löslich in Alkohol und den anderen gewöhnlichen organischen Mitteln. Löslich in Alkali mit blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe. Absorptionsspektrum: H., M.

[Formel: OH, CO_2H, $N:N\cdot$, $\cdot NO_2$]

4-Benzolazo-1-acetoxy-naphthoesäure-(2) $C_{19}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3610). — Orangerote Krystalle mit blauem Reflex (aus Alkohol oder Eisessig). F: 124°.

[Formel: $O\cdot CO\cdot CH_3$, CO_2H, $N:N\cdot C_6H_5$]

4-α-Naphthalinazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{21}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eingießen einer Lösung von α-Naphthalindiazoniumchlorid in eine sodaalkalische Lösung von 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (BISCHOFF, *B.* **23**, 1911). — Goldglänzende Blättchen (aus heißem Eisessig). F: 198° (Zers.). Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol und in Ligroin, leicht löslich in Eisessig und Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefblau.

[Formel: OH, CO_2H, $N:N\cdot C_{10}H_7$]

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. *Azoderivate der 3-Oxy-naphthoesäure-(2)* $C_{11}H_8O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 333).

4-Benzolazo-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{17}H_{12}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Oxy-naphthoesäure-(2) in alkal. Lösung (v. KOSTANECKI, *B.* **26**, 2898). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Methylen-di-β-oxynaphthoesäure (Bd. X, S. 575) in alkal. Lösung (STROHBACH, *B.* **34**, 4164). — Braunrote Nadeln oder dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 232° (v. Ko.) unter Kohlendioxydentwicklung (STR.).

CO_2H; OH; $N:N \cdot C_6H_5$

4-α-Naphthalinazo-3-oxy-naphthoesäure-(2) $C_{21}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Eintragen der aus 50 g salzsaurem α-Naphthylamin, 1 l Wasser, 40,3 g Salzsäure (D: 1,19) und 20,76 g 92%igem Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, unter Kühlung bereiteten Diazoniumsalzlösung in die Lösung von 52,37 g 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 14,77 g Soda in 3 l Wasser (MÖHLAU, KRIEBEL, *B.* **28**, 3090). — Tief blutrote Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 182°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Aceton, leicht in Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die Alkalisalze sind fast unlöslich in verd. Alkalien.

CO_2H; OH; $N:N \cdot C_{10}H_7$

d) Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. *Azoderivate der 2-Oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure* $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 346).

5-Benzolazo-2-oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure $C_{21}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung (aus 0,77 g Anilin) in eine Lösung von 2 g 2-Oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure in 100 ccm 2%iger Natronlauge (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4133). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 152—153° (Zers.).

$CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$; $\cdot N:N \cdot$; OH

3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure $C_{27}H_{22}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure in alkal. Lösung (B., ST., *B.* **37**, 4134). — Dunkelbraunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 223°.

$CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$; OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$; $\cdot N:N \cdot C_6H_5$

2. *Azoderivat der 3-Oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure* $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$.

6-Benzolazo-3-oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure $C_{21}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 3-Oxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 357) mit Natriumamalgam und setzt die in Form einer zähen farblosen Flüssigkeit erhaltene 3-Oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid um (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4134). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

$CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$; $\cdot N:N \cdot$; OH

3. *Azoderivat der 4-Oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure* $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 347).

3-Benzolazo-4-oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure $C_{21}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure in alkal. Lösung (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4135). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 159°.

$CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$; $\cdot N:N \cdot$; OH

e) Azoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_3$.

3-Benzolazo-4-oxy-α-phenyl-zimtsäure $C_{21}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) in alkal. Lösung (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4133). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 247°.

$CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$; $\cdot N:N \cdot$; OH

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

f) Azoderivate einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_3$.

1-Benzolazo-4-[phenyl-cyan-methyl]-naphthol-(2) bezw. 4-[Phenyl-cyan-methyl]-naphthochinon-(1.2)-phenylhydrazon-(1) bezw. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methid]-(4)-phenylhydrazon-(1) $C_{24}H_{17}ON_3$, s. untenstehende Formeln. Zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 415. — *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methid]-(4) (Bd. X, S. 978) mit 1 Mol.-

$N:N\cdot C_6H_5$ … $\cdot OH$ … $C_6H_5\cdot CH\cdot CN$ bezw. $N\cdot NH\cdot C_6H_5$ … $:O$ … $C_6H_5\cdot CH\cdot CN$ bezw. $N\cdot NH\cdot C_6H_5$ … $\cdot OH$ … $C_6H_5\cdot C\cdot CN$

Gew. Phenylhydrazin in Eisessig am Rückflußkühler (SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3689). — Kirschrote Schuppen (aus Eisessig). F: 250° (S., C.). Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in der Hitze in Eisessig, Benzol, Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Essigester und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelkirschroter, in Alkalien mit orangegelber Farbe (S., C.).

[2-Oxy-4-(phenyl-cyan-methyl)-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-amid $C_{19}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem Semicarbazon des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-cyan-methids]-(4), Bd. X, S. 978.

$N:N\cdot CO\cdot NH_2$ … $\cdot OH$ … $C_6H_5\cdot CH\cdot CN$

2. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Azoderivat der 2.4-Dioxy-benzoesäure (β-Resorcylsäure) $C_7H_6O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 377).

5-Benzolazo-2.4-dioxy-benzoesäure, 5-Benzolazo-β-resorcylsäure[1], **4.6-Dioxy-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4.6-Bis-benzolazo-resorcin (S. 186) beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Resorcylsäure in 4 Mol.-Gew. sehr verd. Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid; beim Stehen der Lösung scheidet sich das 4.6-Bis-benzolazo-resorcin ab (LIMPRICHT, *A.* **263**, 244). — Dunkelrote Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 189°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, leicht in Chloroform und heißem Alkohol. Unbeständig.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H(CO_2H)(OH)\cdot OH$ (Formel: CO_2H, $\cdot N:N\cdot$, $\cdot OH$, OH)

2. Azoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_4$.

1. *Azoderivate der 4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure (Orsellinsäure)* $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 412).

3-Benzolazo-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure, Benzol-azo-orsellinsäure, 4.6-Dioxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Soda (HENRICH, DORSCHKY, *B.* **37**, 1422). — Orangefarbige Krystalle (aus Benzol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 191°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Eisessig, Essigester in der Wärme. — Beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehen 2-Amino-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (β-Aminoorcin; Bd. XIII, S. 797) und Anilin.

(Formel: H_3C CO_2H, $\cdot N:N\cdot$, $\cdot OH$, OH)

Äthylester $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H(CH_3)(OH)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Orsellinsäure-äthylester (Bd. X, S. 414) und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (H., D., *B.* **37**, 1418). — Orangefarbene blauschimmernde Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, schwer in kaltem Alkohol, kaltem Eisessig, kaltem Ligroin. In Natronlauge purpurrot, in konz. Schwefelsäure rot löslich. — Liefert bei der Einw. von Zinnchlorür und konz. Salzsäure Amino-orsellinsäure-äthylester (Bd. XIV, S. 636).

[1]) Bezifferung der vom Namen „β-Resorcylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 377.

3.5-Bis-benzolazo-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, Bis-benzolazo-orsellinsäure-äthylester $C_{22}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Orsellinsäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natronlauge (HENRICH, *B.* 37, 1409). — Hochrote Nadeln (aus Eisessig) mit 1 Mol. Essigsäure. Wird bei 130° essigsäurefrei. F: 186°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol, heißem Eisessig, heißem Ligroin, schwer in Äther, Petroläther. Schwer löslich in verd. Natronlauge. In konz. Schwefelsäure orangefarben, in konz. Salzsäure rotgelb löslich. — Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 2.4-Diamino-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 799).

$CO_2 \cdot C_2H_5$; HO·, ·CH_3; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$, ·$N:N \cdot C_6H_5$; OH

2. ***Azoderivate der 2.6-Dioxy-4-methyl-benzoesäure (Paraorsellinsäure)*** $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 422).

3-Benzolazo-2.6-dioxy-4-methyl-benzoesäure, Benzol-azo-paraorsellinsäure, 4.6-Dioxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(5) $C_{14}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Paraorsellinsäure und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von Soda (HENRICH, DORSCHKY, *B.* 37, 1423). — Orangegelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei 190°. Schwer löslich in den üblichen Solvenzien.

CH_3; $\cdot N:N \cdot$; ·OH; HO CO_2H

3.5-Bis-benzolazo-2.6-dioxy-4-methyl-benzoesäure, Bis-benzolazo-paraorsellinsäure $C_{20}H_{16}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3,4 g Paraorsellinsäure in einer Lösung von 6 g Ätznatron in 600 ccm Wasser und fügt eine aus 3,72 g Anilin bereitete Lösung von Benzoldiazoniumchlorid hinzu (HENRICH, *B.* 37, 1413). — Dunkelbraunrote Masse. Liefert bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.6-Diamino-3.5-dioxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 799).

CO_2H; HO·, ·OH; $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$, ·$N:N \cdot C_6H_5$; CH_3

3. Azoderivate einer Oxy-carbonsäure mit 5 Sauerstoffatomen.

[2-Oxy-4-(dicarbomethoxy-methyl)-naphthalin-(1)-azo]-ameisensäure-amid $C_{16}H_{15}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem Semicarbazon des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbomethoxy-methids]-(4), Bd. X, S. 1030.

$N:N \cdot CO \cdot NH_2$; ·OH; $CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$

[2-Oxy-4-(dicarbäthoxy-methyl)-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-amid $C_{18}H_{19}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem Semicarbazon des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[dicarbäthoxy-methids]-(4), Bd. X, S. 1030.

$N:N \cdot CO \cdot NH_2$; ·OH; $CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$

[2-Methoxy-4-(carbomethoxy-cyan-methyl)-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-amid $C_{16}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit dem Semicarbazon des 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[carbomethoxy-cyan-methids]-(4), Bd. X, S. 1030.

$N:N \cdot CO \cdot NH_2$; $\cdot O \cdot CH_3$; $CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$

H. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren.

1. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_3$.

3-Benzolazo-campher-carbonsäure-(3)-methylester[1]**, Benzol-azo-camphocarbonsäure-methylester** $C_{18}H_{22}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Camphocarbonsäure-

$H_2C - C(CH_3) - CO$; $C(CH_3)_2$; $H_2C - CH - C(CO_2 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

methylester (Bd. X, S. 644) in methylalkoholischer Natriummethylatlösung (HALLER, *C. r.* **115**, 99). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 78°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Petroläther; unlöslich in Alkalien.

3-Benzolazo-campher-carbonsäure-(3)-äthylester[1]**, Benzol-azo-camphocarbonsäure-äthylester** $C_{19}H_{24}O_3N_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Camphocarbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 644) in alkoh. Natriumäthylatlösung (H., *C. r.* **115**, 100). — F: 65,5°.

3-Benzolazo-campher-carbonsäure-(3)-nitril[1]**, Benzol-azo-camphocarbonsäure-nitril, 3-Benzolazo-3-cyan-campher**[1] $C_{17}H_{19}ON_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(CN)\cdot N:N\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Camphocarbonsäure-nitril (Bd. X, S. 646), gelöst in 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali, und Benzoldiazoniumchlorid (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 542; [7] **2**, 412). — Gelbe Nädelchen (aus Äther). F: 155° (Zers.). Schwer löslich in Äther, etwas leichter in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

3-o-Toluolazo-campher-carbonsäure-(3)-nitril[1]**, o-Toluolazo-camphocarbonsäure-nitril, 3-o-Toluolazo-3-cyan-campher**[1] $C_{18}H_{21}ON_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(CN)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Camphocarbonsäure-nitril, gelöst in 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali (MI., *A. ch.* [6] **30**, 543; [7] **2**, 413). — Gelbe Nädelchen. F: 140° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol. Beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. alkoholischem Kali entsteht das o-Tolylhydrazon des 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-[oxalylsäure-(3)-amids] (Bd. XV, S. 504).

3-p-Toluolazo-campher-carbonsäure-(3)-nitril[1]**, p-Toluolazo-camphocarbonsäure-nitril, 3-p-Toluolazo-3-cyan-campher**[1] $C_{18}H_{21}ON_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(CN)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Camphocarbonsäure-nitril (Bd. X, S. 646), gelöst in 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali (M., *A. ch.* [6] **30**, 544; [7] **2**, 413). — F: 137°.

b) Azoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_3$.

Benzolazo-[campheryliden-(3)]-essigsäure-äthylester $C_{20}H_{24}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Campheroxalsäureäthylester-exo-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 366) mit äther. Wasserstoffsuperoxydlösung (J. B. TINGLE, A. TINGLE, *Am.* **21**, 258). — Rote Nadeln. F: 210°.

$H_2C-C(CH_3)-CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C-CH-C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$

c) Azoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Azoderivat der Benzoylameisensäure $C_8H_6O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 654).

m.m'-Azobenzoylameisensäure, m.m'-Azophenylglyoxylsäure $C_{16}H_{10}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt in eine Lösung von 3-Nitro-benzoylameisensäure (Bd. X, S. 665) in überschüssiger konzentrierter Kalilauge so lange Eisenvitriollösung ein, bis der Niederschlag braunschwarz geworden ist; dann übersättigt man stark mit Salzsäure und kocht auf; die ausgeschiedene Säure wird durch Lösen in Soda und Fällen mit Salzsäure gereinigt (THOMPSON, *B.* **16**, 1308). — Hellorangegelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus verdünntem Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 100°, nimmt es jedoch beim Stehen an feuchter Luft wieder auf. Schmilzt bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 134,5—135°; die entwässerte Säure schmilzt gegen 151°. Die lufttrockene Säure ist sehr leicht löslich in absol. Alkohol, etwas löslich in absol. Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung wird durch Mineralsäuren fast völlig ausgefällt. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure und in kalter rauchender Salpetersäure. Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure dieselbe Färbung wie Benzoylameisensäure (Bd. X, S. 655).

$HO_2C\cdot CO-C_6H_4-N:N-C_6H_4-CO\cdot CO_2H$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

— $Ag_2C_{16}H_8O_6N_2$. Orangegelber pulveriger Niederschlag. — $BaC_{16}H_8O_6N_2$. Orangefarbener pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Bariumchlorid. Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit überschüssiger verdünnter Essigsäure, erhitzt zum Kochen und fügt Bariumchlorid hinzu, so scheidet sich das Salz in kleinen orangegelben, wie Bleijodid glänzenden Krystallen ab. Unlöslich in Wasser und Essigsäure.

2. Azoderivate der Benzoylessigsäure $C_9H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 672).

α-Benzolazo-benzoylessigsäure $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-phenyl-propionsäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 367.

α-[2-Nitro-benzolazo]-benzoylessigsäure $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 460.

α-[4-Nitro-benzolazo]-benzoylessigsäure $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 483.

α-o-Toluolazo-benzoylessigsäure-äthylester $C_{18}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-o-tolylhydrazono-β-phenyl-propionsäure-äthylester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 503.

α-p-Toluolazo-benzoylessigsäure $C_{16}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-p-tolylhydrazono-β-phenyl-propionsäure $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 525.

α-[2-Nitro-4-methyl-benzolazo]-benzoylessigsäure $C_{16}H_{13}O_5N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-nitro-4-methyl-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 531.

Diphenyl-4.4'-bis-azobenzoylessigsäureäthylester $C_{34}H_{30}O_6N_4 = [-C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(benzoyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl $[-C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$, Bd. XV, S. 586.

3. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. *Azoderivat der o-Toluylessigsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 703).

α-Benzolazo-o-toluylessigsäure-nitril, ω-Benzolazo-2-methyl-ω-cyan-acetophenon $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-o-tolylpropionsäure-nitril $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$, Bd. XV, S. 369.

2. *Azoderivat der p-Toluylessigsäure* $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 703).

α-Benzolazo-p-toluylessigsäure-nitril, ω-Benzolazo-4-methyl-ω-cyan-acetophenon $C_{16}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-p-tolyl-propionsäure-nitril $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$, Bd. XV, S. 369.

2. Azoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Azoderivate einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_4$.

β-Benzolazo-benzoylbrenztraubensäure $C_{16}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-γ-phenyl-buttersäure $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2H$, Bd. XV, S. 380.

Diphenyl-4.4'-bis-azobenzoylbrenztraubensäureäthylester $C_{36}H_{30}O_8N_4 = [-C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$. Vgl. hierzu 4.4'-Bis-[(benzoyl-äthoxalyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl $[-C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$, Bd. XV, S. 587.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

b) Azoderivate einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-14}O_4$.

5-Benzolazo-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-äthylester, Benzolazo-phenyldihydroresorcylsäure-äthylester $C_{21}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot HC<\begin{matrix}CO\text{———}CH_2\\CO\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu das 5-Phenylhydrazon des 2-Phenyl-cyclohexantrion-(4.5.6)-carbonsäure-(1)-äthylesters, Bd. XV, S. 381.

5-Benzolazo-2-phenyl-cyclohexandion-(4.6)-carbonsäure-(1)-nitril, Benzolazo-phenyldihydroresorcylsäure-nitril $C_{19}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_5(:O)_2(CN)\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu das 5-Phenylhydrazon des 2-Phenyl-cyclohexantrion-(4.5.6)-carbonsäure-(1)-nitrils, Bd. XV, S. 381.

J. Azoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure.

4.5.4'.5'-Tetramethoxy-2.2'-diformyl-azobenzol-dicarbonsäure-(3.3'), Azoopiansäure $C_{20}H_{18}O_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man bringt allmählich bei 0^0 zu 5 g in Eiswasser suspendierter Nitroopiansäure (Bd. X, S. 996) die berechnete Menge $2^1/_2{}^0/_0$iges Natriumamalgam (CLAUS, PREDARI, *J. pr.* [2] **55**, 173). — Mikroskopische gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 174^0 (Zers.). Schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in heißem Alkohol und Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. — Wird durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zink und Ammoniak reduziert. — Azoopiansäure gibt bei längerem Kochen mit 2 Mol.-Gew. Hydroxylaminhydrochlorid in $90^0/_0$igem Alkohol Azohemipinsäureimid $HN<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3448). Durch Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung $O<\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>C_6H(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2<\begin{matrix}CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\\CO\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2656). Azoopiansäure gibt mit 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in heißer Eisessiglösung die Verbindung $\begin{matrix}N{=}CH\\C_6H_5\cdot N{-}CO\end{matrix}>C_6H(O\cdot CH_3)_2\cdot N:N\cdot C_6H(O\cdot CH_3)_2<\begin{matrix}CH{=}N\\CO{-}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3784). — $Na_2C_{20}H_{16}O_{10}N_2 + 3H_2O$. Gelbe Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $K_2C_{20}H_{16}O_{10}N_2 + 6H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Verliert das Krystallwasser bei 110^0. Leicht löslich in Wasser. — $CuC_{20}H_{16}O_{10}N_2$. Dunkelgrünes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $PbC_{20}H_{16}O_{10}N_2$. Gelber Niederschlag.

(Formel: HO_2C CHO OHC CO_2H; $CH_3\cdot O\cdot C_6H\cdot N:N\cdot C_6H\cdot O\cdot CH_3$; $CH_3\cdot O$ $O\cdot CH_3$)

K. Azoderivate einer Sulfinsäure.

Azobenzol-disulfinsäure-(3.3') $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der wäßr. Lösungen von Natriumsalzen der Azobenzol-sulfinsäure-(3)-thiosulfonsäure-(3') (S. 270) oder der Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3') mit Natriumamalgam; man neutralisiert die Lösung mit Schwefelsäure, dampft ein, zieht das Salz der Azobenzol-disulfinsäure-(3.3') mit Alkohol aus und fällt die freie Säure durch Salzsäure (BAUER, *A.* **229**, 363). — Gelblichweiße amorphe Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol. Wird von Kaliumpermanganat, Jod oder FEHLINGscher Lösung glatt in Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') übergeführt. Mit konz. Schwefelammonium entsteht Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3'). Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 110^0 teilweise in eine isomere Verbindung $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2$ (s. u.) umgewandelt. — $Na_2C_{12}H_8O_4N_2S_2$. Hellgelbe krystallwasserhaltige Nadeln. — $CaC_{12}H_8O_4N_2S_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelblichrote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $PbC_{12}H_8O_4N_2S_2$. Gelblichroter amorpher Niederschlag. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

(Formel: HO_2S SO_2H; $C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4$)

Verbindung $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Azobenzol-disulfinsäure-(3.3') mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 110^0; man läßt erkalten und fällt die filtrierte Lösung mit Ammoniak (B., *A.* **229**, 366). — Schmutziggelbe blätterige Masse. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2 + 2HBr(?)$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

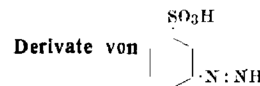
Azobenzol-disulfinsäure-(4.4') $C_{12}H_{10}O_4N_2S_2 = HO_2S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2H$. *B.* Beim Behandeln des Azobenzol-disulfonsäure-(4.4')-dichlorids (S. 280) mit einer kalten konz. Lösung von Bariumhydrosulfid (BAUER, *A.* **229**, 369). Beim Behandeln des Natriumsalzes der Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(4.4') (S. 282) mit Natriumamalgam; man zerlegt das Natriumsalz durch Salzsäure (B.). — Gelber amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2C_{12}H_8O_4N_2S_2 + 4H_2O$. Gelbe Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $BaC_{12}H_8O_4N_2S_2$. Hellbrauner Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

L. Azoderivate der Sulfonsäuren.

1. Azoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Azoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Azoderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 26).

Derivate von 

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-phenol, **4'-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3)** $C_{12}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen von m-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit einer alkal. Phenollösung (GRIESS, *B.* **11**, 2193). — Violettschimmernde Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (in der Wärme nicht viel mehr als in der Kälte), unlöslich in Äther. Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Anilinsulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 688). — $KC_{12}H_9O_4N_2S$. Nadeln.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3'-Nitro-4'-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_9O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4'-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3) in 5 Tln. konz. Schwefelsäure und fügt bei 10—20° 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrat hinzu (TÄUBER, *B.* **26**, 1873, 1875; D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 798). Aus m-Diazobenzolsulfonsäure und 2-Nitro-phenol (T.). — Goldgelbe wasserhaltige Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 116°; wird schon unter 100° wasserfrei und färbt sich dabei rot. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer alkal. Lösung von β-Naphthol mit m-Diazobenzolsulfonsäure (GRIESS, *B.* **11**, 2197). — Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther. — $Ba(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2 + 5H_2O$. Gelbrote goldglänzende Schuppen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer alkal. Lösung von α-Naphthol mit m-Diazobenzolsulfonsäure (G., *B.* **11**, 2197). — Schwarzgrüne Blättchen. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-azobenzol-sulfonsäure-(3') $C_{12}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus Resorcin und m-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung (G., *B.* **11**, 2196). Gelbrote Nadeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Wird von Zinn und Salzsäure in 4-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 783) und Anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 688) übergeführt. — $KC_{12}H_9O_5N_2S$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd [1] $C_{13}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Diazobenzolsulfonsäure und Salicylaldehyd in alkal. Lösung (TUMMELEY, *A.*

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylladehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 31.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

251, 180). — Rote Blättchen. Schmilzt oberhalb 270°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Sehr wenig löslich in Salzsäure. — $NaC_{13}H_9O_5N_2S$. Gelbe Nadeln (aus Wasser); rote Tafeln (aus Alkohol). — $Ba(C_{13}H_9O_5N_2S)_2 + 5H_2O$. Bronzefarbene Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 3⟩-benzoesäure, Azobenzol-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(3') $C_{13}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrochemische Reduktion eines Gemenges von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) und 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) in Gegenwart von Alkali (LÖB, *B.* **31**, 2204; *Z. El. Ch.* **5**, 461). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

HO_3S CO_2H
·N:N·

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 5⟩-salicylsäure[1]**, 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(3')** $C_{13}H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Diazobenzolsulfonsäure und Salicylsäure in alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310). — $NaC_{13}H_9O_6N_2S + 3H_2O$. Nadeln (aus siedendem Wasser).

HO_3S CO_2H
·N:N· ·OH

Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Alkali (LIMPRICHT, *B.* **11**, 1046; MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* **202**, 331; vgl. CLAUS, MOSER, *B.* **11**, 763). Durch elektrochemische Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in alkal. Lösung (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 460; Anilinfabr. WÜLFING, D. R. P. 108427; *C.* **1900** I, 1175). — Gelbbraune zerfließliche Krystallmasse; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (M., G.). — Liefert mit saurer Zinnchlorürlösung (LI., *B.* **11**, 1047; *A.* **261**, 310; M., G.) oder bei Behandlung mit schwefliger Säure in verd. Salzsäure bei Gegenwart von etwas Kaliumjodid (BODENSTEIN, D. R. P. 172569; *C.* **1906** II, 479) Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794). Gibt bei Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Bd. XV, S. 638), Anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 688) und Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (LI., *B.* **23**, 1055). Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4226; **36**, 3009. — $(NH_4)_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + 2H_2O$. Dunkelrote Tafeln (LI., *B.* **11**, 1046; M., G.). — $Na_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + 3^1/_2 H_2O$. Gelbe Krystalle. Wird bei 150° wasserfrei und ist dann orangerot (LI., *B.* **11**, 1046; M., G.). — $K_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln (BAUER, *A.* **229**, 357). — $K_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Zu Rosetten vereinigte Tafeln (BAUER, *A.* **229**, 357). — $CaC_{12}H_8O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Gelbe Tafeln (M., G.). — $BaC_{12}H_8O_6N_2S_2 + H_2O$(?). Gelbe Warzen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (M., G.). — $BaC_{12}H_8O_6N_2S_2 + 5H_2O$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich (LI., *B.* **11**, 1046).

HO_3S SO_3H
·N:N·

Diäthylester $C_{16}H_{18}O_6N_2S_2 = C_2H_5 \cdot O_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Eindampfen des Azobenzol-disulfonsäure-(3.3')-dichlorids in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* **202**, 336). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther). F: 100°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, kaum löslich in Wasser.

Dichlorid $C_{12}H_8O_4N_2Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des trocknen Kalium- oder Natriumsalzes der Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') mit Phosphorpentachlorid (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* **202**, 336). — Rubinrote Nadeln (aus Äther). F: 166° (M., G.), 166—167° (LIMPRICHT, *B.* **11**, 1046).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_4S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Aus Azobenzol-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid und konz. Ammoniak (MAHRENHOLTZ, GILBERT, *A.* **202**, 336). Durch Oxydation von Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamid (Bd. XV, S. 638) in alkal. Lösung (LIMPRICHT, F. MEYER, *A.* **268**, 130). Beim Erwärmen des Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamids mit wäßr. oder alkoh. Salzsäure (L., F. M.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 295° (M., G.), 305° (korr.) (L., F. M.). Schwer löslich in indifferenten Mitteln (L., F. M.). Löst sich beim Erwärmen in verd. Alkalien unter Bildung von Alkalisalzen der Zusammensetzung $N_2C_{12}H_8(SO_2 \cdot NH \cdot Me)_2$ (L., F. M.). — $Na_2C_{12}H_{10}O_4N_4S_2 + 7H_2O$. Tafeln. Wird bei 150° wasserfrei (L., F. M.). — $K_2C_{12}H_{10}O_4N_4S_2 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln oder Prismen. Wird bei 110° wasserfrei (L., F. M.).

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[2.4.5-Trichlor-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_9O_4N_2Cl_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trichlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol in Natronlauge (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 81; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 139327; *C.* **1903 I**, 747). — $NaC_{16}H_8O_4N_2Cl_3S$. Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (N., B.).

6.6'-Dibrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_8O_6N_2Br_2S_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln des Kaliumsalzes der 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 692) mit viel Kaliumpermanganat (LIMPRICHT, *B.* **18**, 1422). — $K_2C_{12}H_6O_6N_2Br_2S_2 + 2H_2O$. Rubinrote Tafeln. Löslich in 10—12 Tln. Wasser, unlöslich in Alkohol.

4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer verd. Lösung des Kaliumsalzes der 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 693) mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung auf 45° (RODATZ, *A.* **215**, 218; vgl. LIMPRICHT, *B.* **18**, 1423). In besserer Ausbeute aus 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) und Chlorkalk (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 25). Bei der Einw. von Chlorkalk auf 4.6-Dibrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) (Z., K., *A.* **330**, 10, 24). — Rote Nadeln mit $1^1/_2$ H_2O (aus Wasser oder Alkohol) (R.). Sehr leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol (R.). — Liefert beim Behandeln mit saurer Zinnchlorürlösung 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) (R.). Gibt mit konz. Salzsäure (D: 1,19) bei 180° im geschlossenen Rohr 4.6(?)-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 692) und 2.3.4-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 626) (Z., K., *A.* **330**, 51, 55). Mit 45%iger Bromwasserstoffsäure bei 180° im geschlossenen Rohr entstehen 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) und 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin (Bd. XII, S. 668) (Z., K., *A.* **330**, 52, 57). — $Na_2C_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2 + 4H_2O$. Rotes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser (Z., K., *A.* **330**, 25). — $K_2C_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2 + 3H_2O$. Rote sechsseitige Blättchen. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (R.). — $CaC_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2 + 4H_2O$. Gelbrote mikroskopische Blättchen (R.). — $BaC_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2 + H_2O$. Fleischroter unlöslicher Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (R.). — $PbC_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2 + 2^1/_2 H_2O$. Roter krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser (R.).

Dichlorid $C_{12}H_4O_4N_2Cl_2Br_4S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz der 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') mit Phosphorpentachlorid (RODATZ, *A.* **215**, 220). — Ziegelrote Nadeln (aus Benzol). F: 232—233°. Schwer löslich in Äther, leichter in Benzol.

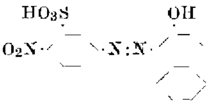
Diamid $C_{12}H_8O_4N_4Br_4S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid und konz. Ammoniak (R., *A.* **215**, 220). — Gelblichrote Nadeln (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

[2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_9O_4N_2Br_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 83). — $NaC_{16}H_8O_4N_2Br_3S$. Feuerrote Nadelbüschel (aus Alkohol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_4O_6N_2Br_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 2.4.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 694) mit Kaliumpermanganatlösung auf 70—80° (RODATZ, *A.* **215**, 225). — Gelbrote wasserhaltige Nadeln. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol. Liefert bei längerem Kochen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 2.4.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3). — $K_2C_{12}H_2O_6N_2Br_6S_2 + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — $CaC_{12}H_2O_6N_2Br_6S_2 + 7H_2O$. Rote Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $BaC_{12}H_2O_6N_2Br_6S_2 + 2H_2O$. Gelbrote Prismen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — $PbC_{12}H_2O_6N_2Br_6S_2 + 4H_2O$. Gelbe Pyramiden. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dichlorid $C_{12}H_2O_4N_2Cl_2Br_6S_2 = ClO_2S\cdot C_6HBr_3\cdot N:N\cdot C_6HBr_3\cdot SO_2Cl$. *B.* Man erwärmt das Kaliumsalz der 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') mit Phosphorpentachlorid (R., *A.* **215**, 227). — Tiefviolette Tafeln (aus Benzol). F: 222—224°. Kaum löslich in Äther, schwer in Benzol.

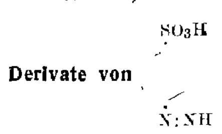
Diamid $C_{12}H_6O_4N_4Br_6S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6HBr_3\cdot N:N\cdot C_6HBr_3\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Man erwärmt das 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3')-dichlorid längere Zeit mit konz. Ammoniak (R., *A.* **215**, 227). — Gelbbraune Warzen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.



[6-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und *β*-Naphthol in verd. Natronlauge (Eger, *B.* **22**, 848). — $NaC_{16}H_{10}O_6N_3S$ (bei 120°). Grün und rot schillernde Blättchen. Löst sich in Natronlauge mit violetter Farbe und wird daraus durch Essigsäure gefällt.

Azobenzol-sulfinsäure-(3)-thiosulfonsäure-(3') $C_{12}H_{10}O_4N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bariumsalz scheidet sich ab beim Abdampfen der Lösungen des Bariumsalzes der Hydrazobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3') (Bd. XV, S. 639) oder der Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3') (s. u.) (Bauer, *A.* **229**, 360). — Gelbe Flocken. Schmilzt unter 100°. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Bei der Oxydation des Bariumsalzes mit Kaliumpermanganat entsteht Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (S. 268). — $Na_2C_{12}H_8O_4N_2S_3$. Gelbe krystallwasserhaltige Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2C_{12}H_8O_4N_2S_3$ (über konz. Schwefelsäure getrocknet). Amorphes Pulver. — $BaC_{12}H_8O_4N_2S_3$ (bei 140°). Rote Krusten. Sehr schwer löslich in Wasser. — $PbC_{12}H_8O_4N_2S_3$ (bei 130°). Rötlicher amorpher Niederschlag.

Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_{10}O_4N_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Hydrazobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3') (Bd. XV, S. 639) beim Eintragen des Azobenzol-disulfonsäure-(3.3')-dichlorids in eine kalte konzentrierte Lösung von Bariumhydrosulfid (Bauer, *A.* **229**, 358). Das Bariumsalz der Hydrazobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3') oxydiert sich beim Abdampfen seiner wäßr. Lösung teilweise zu dem Salz der Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3'); man zerlegt das Bariumsalz durch Eisessig (B., *A.* **229**, 358). — Hellgelber Niederschlag. Bräunt sich beim Erhitzen und schmilzt bei 91—93°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — Das Bariumsalz liefert mit Kaliumpermanganat das Kaliumsalz der Azobenzol-disulfonsäure-(3.3'). Es wird von gelbem Schwefelammonium zum Salz der Hydrazobenzol-bis-thiosulfonsäure-(3.3') reduziert. Beim Umkrystallisieren aus Wasser geht es allmählich in das Salz der Azobenzol-sulfinsäure-(3)-thiosulfonsäure-(3') (s. o.) über. — $Na_2C_{12}H_8O_4N_2S_4$ + aq. Rötlichgelbe Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $BaC_{12}H_8O_4N_2S_4 + 5H_2O$. Rote Warzen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Derivate von 

[4-Sulfo-benzolazo]-nitromethan $C_7H_7O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH_2\cdot NO_2$. Vgl. hierzu 4-[Nitromethylen-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1) $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot NO_2$, Bd. XV, S. 641.

α-[4-Sulfo-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_8H_9O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. Vgl. hierzu 4-[(α-Nitro-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1) $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 642.

β-[4-Sulfo-benzolazo]-β-nitro-propan $C_9H_{11}O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$ s. S. 276.

α-[4-Sulfo-benzolazo]-α-nitro-β-methyl-propan $C_{10}H_{13}O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH(CH_3)_2$. Vgl. hierzu 4-[(α-Nitro-isobutyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1) $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH(CH_3)_2$, Bd. XV, S. 642.

Azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_3N_2S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen von Azobenzol (S. 8) mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 130° (Griess, *A.* **154**, 208; vgl. *A.* **131**, 89). — Tieforangerote Blätter mit $3H_2O$ (Gr., *A.* **154**, 209). Verliert das Krystallwasser zum Teil über Schwefelsäure, vollständig erst beim Trocknen über 100° (Gr., *A.* **154**, 209). Schmilzt wasserhaltig bei 127° (Janovsky, *M.* **2**, 221). Schwer löslich in Alkohol und Äther (Gr., *A.* **154**, 209). 1 Tl. löst sich in 17 Tln. Wasser bei 10° (Ja., *M.* **2**, 221). Kryoskopisches Verhalten in absoluter Schwefelsäure: Hantzsch, *Ph. Ch.* **65**, 55. Sehr

starke Säure (GR., *A*. **154**, 209). Leitfähigkeit der wasserfreien Säure in Pyridin: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* **61**, 228. Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4227; **36**, 3009; **37**, 729; R. MEYER, MAIER, *B.* **36**, 2972; v. GEORGIEVICS, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 217; *C.* **1903** II, 162; *B.* **36**, 3789. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) (JA., *M.* **3**, 237). Gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung Hydrazobenzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 640) (GR., *A.* **154**, 213; NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3255). Gibt bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom bei Gegenwart von Wasser 4'-Brom-azobenzol-sulfonsäure-(4) (JA., *M.* **5**, 162). Liefert bei der Nitrierung je nach den Versuchsbedingungen 3'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4), 4'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4), 3'(?).4'-Dinitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) und eine (wenig untersuchte) Trinitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) (JA., *M.* **3**, 504, 507, 508; **4**, 276). Liefert mit schwach rauchender Schwefelsäure Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 279) (LAAR, *B.* **14**, 1932; vgl. JA., *M.* **3**, 243). Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht 4-Oxy-azobenzol (S. 96) (GR., *A.* **154**, 211). — Salze: GR., *A.* **154**, 209, 210. — $KC_{12}H_9O_3N_2S + 2H_2O$. Gelbrote Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther. — $AgC_{12}H_9O_3N_2S$. Gelbe Blättchen oder Tafeln (aus heißem Wasser). In kaltem Wasser sehr wenig löslich. — $Ba(C_{12}H_9O_3N_2S)_2$. — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

4'-Chlor-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_3N_2ClS = Cl \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 4 g 4-Chlor-azobenzol (S. 36) mit 90 g rauchender Schwefelsäure (10% SO_3) auf 60—70° (MENTHA, HEUMANN, *B.* **19**, 2972). — Braune Nadeln (aus Wasser). F: 148°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Wird von Zinn und Salzsäure in Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) zerlegt. — $NaC_{12}H_8O_3N_2ClS$. Orangegelbe Blättchen oder Nadeln (aus siedendem Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{12}H_8O_3N_2ClS)_2$ (bei 130°). Fleischfarbige Nadeln (aus siedendem Wasser).

4'-Brom-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_3N_2BrS = Br \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) bei Gegenwart von Wasser (JANOVSKY, *M.* **5**, 162). Aus 1 Tl. 4-Brom-azobenzol (S. 42) und 5 Tln. rauchender, 14% SO_3 enthaltender Schwefelsäure (J., *M.* **8**, 53). — Orangebraune Nadeln mit 3 H_2O. Leicht löslich in heißem Wasser (J., *M.* **5**, 162). Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) (J., *M.* **5**, 163). — Salze: J., *M.* **5**, 163; **8**, 53. $NaC_{12}H_8O_3N_2BrS$. Orangegelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $KC_{12}H_8O_3N_2BrS$. Orangegelbe Blättchen.

3'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) mit der 10—12-fachen Menge Salpetersäure (D: 1,41) bis zum Siedepunkt, verdünnt nach ca. 15 Minuten, dampft ab und behandelt das Reaktionsprodukt mit Wasser; 3'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) geht in Lösung, während die in geringer Menge entstandene 4'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) ungelöst zurückbleibt (JANOVSKY, *M.* **3**, 504; vgl. **4**, 276). — Wasserhaltige Blätter. Leicht löslich in Wasser (J., *M.* **3**, 505). Läßt sich durch Reduktion in m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) und Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) spalten (J., *M.* **3**, 505; **4**, 276). — Salze: J., *M.* **3**, 506. $KC_{12}H_8O_5N_3S$. Orangerote Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{12}H_8O_5N_3S)_2 + 6H_2O$. Orangegelbe Prismen. 1 Tl. löst sich bei 60° in 68 Tln. Wasser. — $Pb(C_{12}H_8O_5N_3S)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

O_2N
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

4'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_9O_5N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *Darst.* Man trägt 100 g Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) in 500—550 g Salpetersäure (D: 1,40) ein, erwärmt auf 115° bis zu völliger Lösung und kühlt dann auf 8—10° ab; es scheidet sich 4'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) ab, welche man absaugt und aus Wasser umkrystallisiert, während 3'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. o.) in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt (JANOVSKY, *M.* **4**, 276). — Orangegelbe Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser), Blätter (aus verd. Salpetersäure). 100 Tle. Wasser lösen bei 10° 3,1 Tle; wird aus der wäßr. Lösung durch Salpetersäure gefällt (J., *M.* 4, 277). — Läßt sich durch Behandlung mit Ammoniumhydrosulfid in alkoh. Lösung zu 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) reduzieren (J., *B.* **16**, 1487; *M.* **4**, 652). Durch Zinn und Salzsäure läßt sich Spaltung in p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) und Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) bewerkstelligen (J., *B.* **16**, 1487). Über ein durch gemäßigte Einw. von Zinnchlorür entstehendes Reduktionsprodukt der 4'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) s. J., *B.* **16**, 1488; *M.* **4**, 653. — Salze: J., *M.* 4, 278; *B.* **16**, 1487. $NaC_{12}H_8O_5N_3S + 2H_2O$. Blaßgelbe Tafeln oder Prismen. In Wasser schwer löslich. — $KC_{12}H_8O_5N_3S$. Orangegelbe Tafeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 17° 0,161 Tle., bei 82° 1,76 Tle. — $Ba(C_{12}H_8O_5N_3S)_2$. Blaß rotgelbe Schüppchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

3'(?).4'-Dinitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_8O_7N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,45) auf

(?)O_2N
$O_2N \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

100° (JANOVSKY, *M.* **3**, 507; **5**, 161). Beim Erhitzen von 4'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 271) mit $4^1/_2$ Tln. Salpetersäure (D: 1,48—1,50); die Lösung wird in das doppelte Volumen Wasser eingetragen (J., *M.* **5**, 157). — Orangegelbe Nadeln. — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 1.2.4-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) (J., *M.* **5**, 159). — $KC_{12}H_7O_7N_4S$ + aq. Mikroskopische Nadeln (J., *M.* **5**, 158). — $Ba(C_{12}H_7O_7N_4S)_2$. Mikroskopische Krystalle. 1 Tl. löst sich bei 68° in 140 Tln. Wasser (J., *M.* **3**, 507).

Azobenzol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{12}H_9O_2N_2ClS = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem wasserfreien Kaliumsalz der Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) und Phosphorpentachlorid (SKANDAROW, *Z.* **1870**, 643). — Orangegelbe Nadeln (aus Äther), Blättchen (aus Benzol). F: 82° (JANOVSKY, *M.* **3**, 238). Unlöslich in Wasser; wird durch kochendes Wasser nur sehr schwer zerlegt (S.). Wird von Alkohol zersetzt, ohne einen Ester zu bilden (S.).

4'-Chlor-azobenzol-sulfonsäure-(4)-chlorid $C_{12}H_8O_2N_2Cl_2S = Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalz der 4'-Chlor-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 271) und Phosphorpentachlorid bei höherer Temperatur (MENTHA, HEUMANN, *B.* **19**, 2973). — Rote Prismen (aus Äther). F: 130°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

Azobenzol-sulfonsäure-(4)-amid $C_{12}H_{11}O_2N_3S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Azobenzol-sulfonsäure-(4)-chlorid (s. o.) mit konz. Ammoniak (SKANDAROW, *Z.* **1870**, 643). — Orangegelbes Pulver (aus siedendem Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

4'-Chlor-azobenzol-sulfonsäure-(4)-amid $C_{12}H_{10}O_2N_3ClS = Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von überschüssigem trocknem Ammoniak in die äther. Lösung von 4'-Chlor-azobenzol-sulfonsäure-(4)-chlorid (s. o.) (MENTHA, HEUMANN, *B.* **19**, 2974). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 211°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

4-Methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{13}H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Man löst 15 Tle. 4-Methyl-azobenzol (S. 65) in 60 Tln. 100%iger Schwefelsäure, fügt 30 Tle. rauchende Schwefelsäure (mit 50% SO_3-Gehalt) hinzu und erhitzt 2 Stdn. lang auf 70—80° (MILLS, *Soc.* **67**, 930). — Nadeln. — Beim Kochen des Natriumsalzes mit Eisenstaub und essigsäurehaltigem Wasser entstehen p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695). — $NaC_{13}H_{11}O_3N_2S$. Rötlichgelbe Blättchen.

Chlorid $C_{13}H_{11}O_2N_2ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen des Natriumsalzes der 4-Methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') (s. o.) und Phosphorpentachlorid beim Erwärmen (M., *Soc.* **67**, 930). — Rote Prismen (aus Benzol). F: 130—132°. Leicht löslich in Äther und Chloroform.

β-[4-Sulfo-benzolazo]-β-nitro-äthylalkohol $C_8H_9O_6N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$. Vgl. hierzu 4-[(α-Nitro-β-oxy-äthyliden)-hydrazino]-benzol-sulfonsäure-(1) $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$, Bd. XV, S. 642.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{12}H_{10}O_4N_2S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in die Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenol in der 10-fachen Menge 10%iger Kalilauge ein; nach einigem Stehen erwärmt man und übersättigt mit Essigsäure, wodurch das Kaliumsalz (S. 273) gefällt wird (GRIESS, *B.* **11**, 2192). Entsteht ferner beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzolsulfonsäure in eine Lösung von 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) in verd. Natronlauge (LIMPRICHT, *A.* **263**, 239) oder in Sodalösung (v. KOSTANECKI, ZIBELL, *B.* **24**, 1698). Beim Erwärmen von 4-Oxy-azobenzol (S. 96) mit 3—4 Tln. rauchender Schwefelsäure (TSCHIRWINSKI, Ж. **5**, 217). Durch Behandeln von 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) mit salpetriger Säure und Kochen der gebildeten Diazoverbindung mit Wasser (GR., *B.* **15**, 2186). Durch Einw. von Schwefelsäure auf Azoxybenzol (Syst. No. 2207) neben anderen Produkten (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1188). — Gelbrote Prismen mit stark violettem Flächenschimmer (aus konz. wäßr. Lösung). Sehr leicht löslich in heißem, leicht in kaltem Wasser und in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther; fast unlöslich in Salzsäure (GR., *B.* **11**, 2193). — Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) (GR., *B.* **11**, 2194; LI.). Wird durch Bromwasser in 2.4.6-Tribrom-phenol (Bd. VI, S. 203), Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) und Stickstoff gespalten; dabei entsteht intermediär eine Diazoverbindung (LA.). Liefert durch Verschmelzen mit Ätzkali bei 250° p.p'-Azophenol (S. 110) (BOHN, HEUMANN, *B.* **15**, 3037). Verwendung zur Darstellung von Polyazofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 89911;

Frdl. **4**, 888). — $NaC_{12}H_9O_4N_2S + 2H_2O$. Rotgelbe Schuppen. Leicht löslich in heißem Wasser (Li.). 1 Tl. löst sich in 140 Tln. Wasser bei 15° (La.). — $KC_{12}H_9O_4N_2S$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (Gr., *B.* **11**, 2193). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,255 Tle. (Wilsing, *A.* **215**, 232). — $Cu(C_{12}H_9O_4N_2S)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen. In Wasser ziemlich löslich (T.). — $Mg(C_{12}H_9O_4N_2S)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen (T.). — $Ba(C_{12}H_9O_4N_2S)_2 + H_2O$. Rote Tafeln. In kaltem Wasser sehr wenig löslich (Li.). — $Ba(C_{12}H_9O_4N_2S)_2 + 1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln (Li.). — $Ba(C_{12}H_9O_4N_2S)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser (T.). — $Ba(C_{12}H_9O_4N_2S)_2 + 5H_2O$. Rotgelbe Täfelchen. Schwer löslich in kochendem Wasser (Gr., *B.* **11**, 2193). — $BaC_{12}H_8O_4N_2S$. Orangefarbener Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (Gr., *B.* **11**, 2193).

Eine als Oxyazobenzolsulfonsäure $HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ beschriebene Verbindung, welche aber eine andere Konstitution gehabt haben dürfte, s. bei Azoxybenzol (Syst. No. 2207).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenoxyessigsäure, 4-[Carboxy-methoxy]-azobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{14}H_{12}O_6N_2S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch 12-stdg. Einw. von 5% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 4-Benzolazo-phenoxyessigsäure (S. 104) (Mai, Schwabacher, *B.* **34**, 3937). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 272) mit Chloressigsäure bei Gegenwart von Natronlauge (M., Sch.). — $KC_{14}H_{11}O_6N_2S$. — $NaKC_{14}H_{10}O_6N_2S$. Krystalle (aus Wasser). — $BaC_{14}H_{10}O_6N_2S$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2-nitro-phenol], 3-Nitro-4-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{12}H_9O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 272), gelöst in der fünffachen Menge konz. Schwefelsäure, bei 10—20° mit 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrat (Täuber, *B.* **26**, 1873; D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 798). Entsteht ferner durch Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) in alkal. Lösung (Griess, *B.* **11**, 2195). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol oder aus etwa 10%iger Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G.) und in Alkohol (T.). Zersetzt sich schon bei 80—90° (T.). Die trockne Säure verpufft stark beim Erhitzen (G.). Liefert bei der reduzierenden Spaltung Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 2.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 549) (T.). Beim Erhitzen mit der 3-fachen Menge 20—25%igem Ammoniak im Druckrohr auf 150—160° entsteht 3'-Nitro-4'-amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341) (T.). — $Ba(C_{12}H_8O_6N_3S)_2$ (T.).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid]-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4')-chlorid $C_{12}H_9O_3N_2ClS = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot OH$. Rote Nadeln. Verkohlt bei 250°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Benzol (Wilsing, *A.* **215**, 232).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-o-kresol, 4-Oxy-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und o-Kresol (Bd. VI, S. 349) in alkal. Lösung (Noelting, Kohn, *B.* **17**, 365). Geschwindigkeit dieser Reaktion: Goldschmidt, Merz, *B.* **30**, 685. — Rotbraune Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, fast gar nicht in Alkohol (N., K.). Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 5-Amino-2-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 576) (N., K.). — $NaC_{13}H_{11}O_4N_2S + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; wird bei 120° wasserfrei (N., K.). — $Ba(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2 + 3H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser (N., K.).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 6-Oxy-3-methyl-azobenzol (S. 136) in 4—5 Gewichtsteilen 100%iger Schwefelsäure mit der einem Molekül Schwefelsäureanhydrid entsprechenden Menge rauchender Schwefelsäure (60—65% SO_3-Gehalt) einige Zeit auf dem Wasserbade (Noelting, Kohn, *B.* **17**, 356). Entsteht ferner durch Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit p-Kresol (Bd. VI, S. 389), gelöst in Natronlauge (N., K., *B.* **17**, 355). — *Darst.* Man löst 8 g Ätznatron, 32 g Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 12,1 g Natriumnitrit in 200—300 ccm Wasser, fügt zu der durch Eis gekühlten Lösung 43—45 g 30%ige Salzsäure, läßt $^1/_4$ Stde. stehen und gießt dann das Gemisch in eine stark alkalische Lösung von 20 g p-Kresol; nach einiger Zeit säuert man mit Salzsäure an, löst das ausgeschiedene saure Natriumsalz in heißem Wasser und fällt mit konz. Salzsäure die freie Säure (N., K., *B.* **17**, 355). — Hellbraune Blättchen mit violettem Flächenschimmer (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit salzsaurer Zinnchlorürlösung Sulfanilsäure und 3-Amino-4-oxy-toluol (Bd. XIII, S. 601). —

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)(OH)$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

$NaC_{13}H_{11}O_4N_2S$. Gelbe Blättchen. — $KC_{13}H_{11}O_4N_2S + 3 H_2O$. Gelbe Blättchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Mg(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2 + 5 H_2O$. Gelbbraune Blättchen. Leicht löslich in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser. — $Ba(C_{13}H_{11}O_4N_2S)_2$. Gelbbraune Tafeln (aus sehr verd. Salzsäure). Schwer löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 5⟩ - [4 - oxy - m - xylol], p - Benzolsulfonsäure - azo - asymm. - m - xylenol, 2-Oxy-3.5-dimethyl - azobenzol - sulfonsäure - (4′) $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit 4 - Oxy - 1.3 - dimethyl - benzol (Bd. VI, S. 486) (GREVINGK, *B.* **19**, 148). — Wird durch Reduktion in Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 5-Amino-4-oxy-m-xylol (Bd. XIII, S. 630) gespalten.

HO CH3
HO3S·C6H4·N:N·C6H2
CH3

[Benzol-sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 6⟩ - [5- oxy - pseudocumol], p - Benzolsulfonsäure - azo - pseudocumenol, 6 - Oxy - 2.3.5 - trimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{15}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man mischt eine Lösung von 40 g sulfanilsaurem Kalium und 100 g $20^0/_0$iger Salzsäure in 2 l Wasser mit der Lösung von 16 g Kaliumnitrit in $^1/_2$ l Wasser und gießt die Mischung nach einiger Zeit in eine Lösung von 25 g 5-Oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 509) und 22 g Ätzkali in $2^1/_2$ l Wasser; man fällt durch Kaliumchlorid das Kaliumsalz aus (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 887). — Gibt durch reduktive Spaltung Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 6-Amino-5-oxy-pseudocumol (Bd. XIII, S. 642). — $KC_{15}H_{15}O_4N_2S + 2 H_2O$. Hellorangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in warmem Alkohol. Verliert das Krystallwasser beim Trocknen.

H3C CH3
HO3S·C6H4·N:N·C6H
HO CH3

[Benzol- sulfonsäure-(1)] - ⟨4 azo 4⟩ -[5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)] $C_{16}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus 1 g p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und 0,8 g 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 578), gelöst in Alkalilauge (BAMBERGER, BORDT, *B.* **23**, 217). - Scharlachrote Flocken. - $NaC_{16}H_{15}O_4N_2S$. Bronzeglänzende Blättchen.

HO3S·C6H4·N:N·C6H2·OH
H2C CH2
CH2—CH2

[Benzol-sulfonsäure-(1)] - ⟨4 azo 1⟩ -naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit β-Naphthol in alkal. Lösung (GRIESS, *B.* **11**, 2198; RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 56). Geschwindigkeit der Bildung aus β-Naphthol und p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung: GOLDSCHMIDT, MERZ, *B.* **30**, 687. Entsteht auch durch Elektrolyse der wäßr. Lösung eines äquimolekularen Gemisches von sulfanilsaurem Natrium, β-Naphthol und Natriumnitrit an einer Platinanode (LÖB, *Z. El. Ch.* **10**, 238). Technische Darstellung des Natriumsalzes: MÜHLHÄUSER, *D.* **264**, 238. Die freie Säure erhält man durch 10 Minuten langes Erhitzen von 200 g reinem Natriumsalz mit 4 l $20^0/_0$iger Salzsäure am Rückflußkühler (SISLEY, *Bl.* [3] **25**, 864). — Rotbraune Nadeln mit $4 H_2O$ (aus wasserhaltigem Alkohol + Äther). 1 l Wasser löst bei 19° 174,4 g Säure; wird durch Mineralsäuren aus der Lösung gefällt; verliert bei 120° das Krystallwasser und ist dann sehr hygroskopisch; sehr starke Säure (SI.) Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: VIGNON, *C. r.* **144**, 81; *Bl.* [4] **1**, 277; **5**, 495. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes: HARTLEY, *Soc.* **51**, 187. — Liefert bei Einw. von roter rauchender Salpetersäure oder von Chromsäure oder Kaliumpermanganat in Eisessig p-Diazobenzolsulfonsäure, neben anderen Produkten (O. SCHMIDT, *B.* **38**, 3209, 3210; vgl. *B.* **38**, 4022). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) (ZINCKE, *A.* **278**, 188 Anm.). Letzteres entsteht auch bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 981), oder Zinnchlorür und Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *B.* **14**, 1311; *A.* **211**, 53; GROVES, *Soc.* **45**, 292; WITT, *B.* **21**, 3471, 3472; PAUL, *Z. Ang.* **10**, 24; RUSSIG, *J. pr.* [2] **62**, 56), bei der elektrolytischen Reduktion in Salzsäure bei Gegenwart von etwas Zinn (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 121835; *C.* **1901** II, 152), bei Behandlung mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 2495). Liefert bei Behandlung mit Natriumbromid, Natriumbromat und Schwefelsäure einen bromhaltigen Farbstoff (Soc. St. Denis, D. R. P. 26642; *Frdl.* **1**, 546). Darstellung einer Verbindung des Natriumsalzes mit Natriumdisulfit: Höchster Farbw., D. R. P. 29067; *Frdl.* **1**, 551. Bei der Einw. von diazotiertem 4-Nitro-anilin auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) in alkal. Lösung entsteht [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) (LWOFF, *B.* **41**, 1096). — Das Natriumsalz wird unter den Bezeichnungen Orange II und Tropäolin OOO No. 2 als Farbstoff verwendet (vgl. *Schultz, Tab.* No. 145). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S$. 100 ccm Wasser von 19° lösen 1,956 g (SI.). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S + 2{,}5 H_2O$. Gelbe Blättchen (aus 93 vol.-$^0/_0$igem Alkohol). 100 ccm Wasser von 19° lösen 3,201 g (berechnet als wasserfreies Salz) (SI.). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S + 5 H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus $1{,}5^0/_0$iger Kochsalzlösung). 100 ccm Wasser von 19° lösen 4,116 g (berechnet als wasserfreies Salz) (SI.). — $Mg(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2 + 2{,}5 H_2O$. Hellgelbe Nadeln

HO3S·C6H4·N:N·C10H6·OH

(aus Wasser). 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0125 g (Si.). — $Ca(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2 + 2,5\,H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0323 g (Si.). — $Fe(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2 + 2,5\,H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). 100 ccm Wasser von 22° lösen 0,0141 g (Si.). — Salz des Guanidins (Bd. III, S. 82). $CH_5N_3 + C_{16}H_{12}O_4N_2S$. Orangerote Blättchen. Löslich in heißem Wasser (Radlberger, *M.* **29**, 946). — Salz des Dicyandiamidins (Bd. III, S. 89) (vgl. Caro, Grossmann, *Ch. Z.* **33**, 734). Goldglänzende Blättchen (R., *M.* **29**, 947, 949). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{16}H_{12}O_4N_2S$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Krystallisiert anscheinend in 2 Formen (Offret, *Bl.* [3] **25**, 868). 100 ccm Wasser von 24° lösen 0,0508 g (Si.).

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 2⟩ - naphthol - (1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man 1 Mol.-Gew. β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit 10 Tln. Eisessig übergießt, eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 639) hinzufügt und 24 Stunden stehen läßt (Noelting, Grandmougin, *B.* **24**, 1597). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S$. Rote Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - naphthol - (1) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) und Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Noelting, Grandmougin, *B.* **24**, 1596). In eine Lösung von 40 g Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 12 g Soda in 3 l Wasser gießt man die Lösung von 20 g Kaliumnitrit in 800 ccm Wasser und von 24 g konz. Schwefelsäure in 800 ccm Wasser; die Mischung gießt man in eine Lösung von 33 g α-Naphthol und 26 g Ätzkali in $2^1/_2$ l kalkfreiem Wasser; durch eine gesättigte Kochsalzlösung wird das Natriumsalz ausgefällt; es wird aus kochendem Wasser umkrystallisiert (Liebermann, Jacobson, *A.* **211**, 60). Technische Darstellung des Natriumsalzes: Mühlhäuser, *D.* **264**, 241. — Die freie Säure ist nicht bekannt. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes: Hartley, *Soc.* **51**, 184. Empfindlichkeit des Natriumsalzes als Indicator: Friedenthal, *Z. El. Ch.* **10**, 116; Salessky, *Z. El. Ch.* **10**, 206; Fels, *Z. El. Ch.* **10**, 211; Salm, *Z. El. Ch.* **10**, 344. — Oxydation mit Eisenchlorid: Witt, Dedichen, *B.* **30**, 2665. Gibt bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667) und Sulfanilsäure (Liebermann, *B.* **14**, 1796; L., J.; Seidel, *B.* **25**, 423; Russig, *J. pr.* [2] **62**, 31). — Das Natriumsalz wurde unter den Bezeichnungen Orange I und Tropäolin OOO No. 1 als Farbstoff verwendet (vgl. *Schultz, Tab.* No. 144). — Natriumsalz. Scharlachrote Nadeln (L., J.).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [3 - oxy - phenanthren] $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel.[1] *B.* Aus 3-Oxy-phenanthren (Bd. VI, S. 705) und p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in Gegenwart von Natronlauge (Werner, *A.* **321**, 295). — Gibt bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 4-Amino-3-oxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 723) und Sulfanilsäure. — $NaC_{20}H_{13}O_4N_2S + H_2O$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{14}H_8\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-azobenzol - sulfonsäure - (4') $C_{12}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dioxy-azobenzol (S. 180) mit Schwefelsäure (Witt; s. Griess, *B.* **11**, 2196). Man versetzt eine Lösung von Resorcin (Bd. VI, S. 796) in Kalilauge mit p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und gibt nach kurzem Stehen Essigsäure hinzu; es scheidet sich das Kaliumsalz $KC_{12}H_9O_5N_2S$ ab, das man umkrystallisiert und durch starke Salzsäure zerlegt (G., *B.* **11**, 2195; vgl. R. Meyer, Kreis, *B.* **16**, 1332). — Rubinrote Blättchen. Erscheint stahlblau im auffallenden Lichte; schwer löslich in heißem Wasser (G.); 1 l Wasser löst bei 19° 2 g; die Löslichkeit in Wasser wird durch eine sehr geringe Menge Mineralsäure noch beträchlich vermindert (Sisley, *Bl.* [3] **25**, 869); schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (G.). Absorptionsspektrum des Natriumsalzes: Hartley, *Soc.* **51**, 182. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salpetersäure (G.). Wird von Zinn und Salzsäure in 4-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 783) und Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) gespalten (G.). — $NH_4C_{12}H_9O_5N_2S + 2^1/_2\,H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,455 g (S.). — $NaC_{12}H_9O_5N_2S + 2^1/_2\,H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,422 g, 100 ccm Wasser von 100° 20 g (S.). — $KC_{12}H_9O_5N_2S$. Rotgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (G.). — $KC_{12}H_9O_5N_2S + 2^1/_2\,H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,178 g (S.). — $Cu(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 5\,H_2O$. Braune mikroskopische Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0967 g (S.). —

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)_2$

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Fieser, *Am. Soc.* **51** [1929], 941.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

$Mg(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 5 H_2O$. Gelbbraune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,447 g (S.). — $Ca(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0821g (S.). — $Ba(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 4^1/_2 H_2O$ (G.). — $Ba(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 5 H_2O$. Braune Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0642 g (S.). — $Zn(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 5 H_2O$. Braungelbe mikroskopische Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0670 g (S.). — $Pb(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 5 H_2O$. Braungelbe Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0553 g (S.). — $Fe(C_{12}H_9O_5N_2S)_2 + 5 H_2O$. Braune mikroskopische Blättchen (S.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{10}O_5N_2S$. Braungelbe Blättchen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,1112 g (S.).

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - brenzcatechin, 3.4-Dioxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{12}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine konzentrierte wäßrige Lösung von Brenzcatechin (Bd. VI, S. 759) mit p-Diazobenzolsulfonsäure; fügt man nun Natriumacetatlösung hinzu, so scheidet sich das Natriumsalz aus (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1075). — $NaC_{12}H_9O_5N_2S$ (bei 105°). Graugelbe Krystallschuppen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot OH$

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 2⟩ - hydrochinon - 4 - benzoat, 2 - Oxy - 5 - benzoyloxy - azobenzol - sulfonsäure-(4′) $C_{19}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt das Monobenzoat des Hydrochinons (Bd. IX, S. 132), in der 20—25-fachen Menge Alkohol gelöst, mit p-Diazobenzolsulfonsäure, gibt Sodalösung bis zur alkal. Reaktion hinzu, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Kochsalz das Natriumsalz aus (WITT, JOHNSON, *B.* **26**, 1909, 1912). — Natriumsalz. Goldglänzende Schüppchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{19}H_{13}O_6N_2S)_2$. Goldgelbe Kryställchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2 (?)⟩-[3.5-dioxy-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-orcin, 4.6-Dioxy-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′)(?) $C_{13}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Orcin (Bd. VI, S. 882) in alkal. Lösung (GRIESS, *B.* **11**, 2196). — Gelbrote Nadeln. In heißem Wasser schwer, in kaltem sehr schwer löslich. — $KC_{13}H_{11}O_5N_2S + 2 H_2O$.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H(CH_3)(OH)\cdot OH(?)$

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 2⟩ - phloroglucin, 2.4.6 - Trioxy - azobenzol - sulfonsäure - (4′) $C_{12}H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkalische Lösung von Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) (STEBBINS, *Am. Soc.* **2**, 240). — Gelbe metallglänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser. — $NaC_{12}H_9O_6N_2S$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_9O_6N_2S)_2$. Orangefarbene Blättchen.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot OH$

β-[4-Sulfo-benzolazo]-β-nitro-propan $C_9H_{11}O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(NO_2)(CH_3)_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und β-Nitropropan (Bd. I, S. 116) in Kalilauge (KAPPELER, *B.* **12**, 2287). — $KC_9H_{10}O_5N_3S$. Hellgelbe Blättchen.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 5⟩ - salicylaldehyd[1]) $C_{13}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31), gelöst in Natronlauge; man fällt durch Essigsäure das Natriumsalz, löst dieses in konz. Schwefelsäure und fällt durch Wasser (TUMMELEY, *A.* **251**, 174). — Rote Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in braungelben Blättern, die bei 110° alkoholfrei und zinnoberrot werden und dann bei 232—235° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; schwer löslich in verd. Schwefelsäure. — Bromwasser scheidet aus einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes 3.5-Dibrom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 55) ab. — $NaC_{13}H_9O_5N_2S + 2 H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), rote Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_{13}H_9O_5N_2S)_2 + 5 H_2O$. Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-salicylaldehyd mit Bariumchlorid. Gelbe Nadeln. — $BaC_{13}H_8O_5N_2S + 3 H_2O$. Aus [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-salicylaldehyd durch Kochen mit Bariumcarbonat. Rote Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CHO)\cdot OH$

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 31.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Oxim $C_{13}H_{11}O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 24-stdg. Stehen des Natriumsalzes des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-salicylaldehyds in wäßr. Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Soda (T., *A.* **251**, 177). — $NaC_{13}H_{10}O_5N_3S$. Gelbe Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{16}O_4N_4S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Vermischen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-salicylaldehyds mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (T., *A.* **251**, 178). — $NaC_{19}H_{15}O_4N_4S$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-3-methyl-benzaldehyd], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-m-toluylaldehyd] [1]) $C_{14}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) in Natronlauge (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2101). — $NaC_{14}H_{11}O_5N_2S + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (aus sehr verd. Alkohol), die bei 140° wasserfrei werden und bei 280° noch nicht schmelzen. Bei der Einw. von Bromwasser entsteht 5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98).

[Formel: $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(CHO)(OH)(CH_3)$]

ω-[5-(4-Sulfo-benzolazo)-2-oxy-3-methyl-benzal]-acetophenon, [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-3-methyl-chalkon] [2]) $C_{22}H_{18}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz des [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-3-methyl-benzaldehyds] (s. o.) und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) in alkoholisch-natronalkalischer Lösung (BOR., BOL., *B.* **34**, 2103). — $NaC_{22}H_{17}O_5N_2S$ (bei 140°). Rotgelbe wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol). — Dinatriumsalz. Schwarzviolette Blätter.

[Formel: $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5)(OH)(CH_3)$]

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)] bezw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)] $C_{16}H_{10}O_6N_2S$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C{<}^{HO\cdot C\cdot CO}_{\cdot CO}{>}C_6H_4$ bezw. $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C{<}^{\,C\cdot CO\,(OC—CO)}_{:C(OH)}{>}C_6H_4$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-[4-sulfo-phenylhydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 641.

N^h-Phenyl-N^a-[4-sulfo-phenyl]-C-phenyl-formazan [3]), **h-Phenyl-a-[4-sulfo-phenyl]-formazylbenzol** [3]), Formazylbenzol-IIIp-sulfonsäure [4]) $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $\frac{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Zutropfenlassen einer alkoh. Benzalphenylhydrazin-Lösung zu einer alkalisch-alkoholischen Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) (FICHTER, SCHIESS, *B.* **33**, 749). — $NaC_{19}H_{15}O_3N_4S$. Rote Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 165°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald in Braungelb übergeht. Bei der Einw. von Schwefelsäure und Eisessig entstehen Phenyl-benzo-1.2.4-triazin $C_6H_4{<}^{N:N}_{N:C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3813) und Anilin. Die Spaltung mit Zinkstaub und Schwefelsäure ergibt β-Benzoyl-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 642) und Phenylhydrazin.

N^a-Phenyl-N^h-[4-sulfo-phenyl]-C-phenyl-formazan [3]), **a-Phenyl-h-[4-sulfo-phenyl]-formazylbenzol** [3]), Formazylbenzol-IIp-sulfonsäure [4]) $C_{19}H_{16}O_3N_4S$ = $\frac{C_6H_5\cdot N:N}{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_5$ s. S. 19.

N-Phenyl-N′-[4-sulfo-phenyl]-C-[4-chlor-phenyl]-formazan, N-Phenyl-N′-[4-sulfo-phenyl]-4-chlor-formazylbenzol, Ip-Chlor-formazylbenzol-IIIp bezw. IIp-sulfonsäure [4]) $C_{19}H_{15}O_3N_4ClS$ = $\frac{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_4Cl$ bezw. $\frac{HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{C_6H_5\cdot N:N}{>}C\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus 4-Chlor-benzaldehyd-

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

[2]) Zur Bezifferung der vom Namen „Chalkon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

[3]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.

[4]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

phenylhydrazon und p-Diazobenzolsulfonsäure in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (FICHTER, FRÖHLICH, *Ztschr. f. Farben- und Textilchemie* **2**, 253; *C.* **1903** II, 426). — $KC_{19}H_{14}O_3N_4ClS$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser mit hellroter Farbe; auf Zusatz von Alkali wird die Farbe dunkelrot. Konzentrierte Schwefelsäure löst fuchsinrot.

N - Phenyl - N' - [4 - sulfo - phenyl] - C - nitro - formazan $C_{13}H_{11}O_5N_5S$ = $\begin{matrix}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot NO_2$ bezw. $\begin{matrix}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot NO_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Nitroformaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 235) in verdünnter alkoholischer Lösung durch Kuppeln mit einer mit Essigsäure neutralisierten Lösung des Kaliumsalzes der p-Diazobenzolsulfonsäure (FICHTER, FRÖHLICH, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 252; *C.* **1903** II, 426). — $KC_{13}H_{10}O_5N_5S$. Rote Blättchen. Zersetzt sich bei 213°. Schwer löslich in Alkohol; löslich in Wasser mit gelbroter Farbe.

N - Phenyl - N' - [4 - sulfo - phenyl] - C - [2 - oxy - phenyl] - formazan, N - Phenyl - N' - [4 - sulfo - phenyl] - 2 - oxy - formazylbenzol, Io-Oxy-formazylbenzol-IIIp bezw. IIp-sulfonsäure[1]) $C_{19}H_{16}O_4N_4S$ = $\begin{matrix}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\\C_6H_5\cdot NH\cdot N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$ bezw. $\begin{matrix}HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N\\C_6H_5\cdot N:N\end{matrix}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Salicylaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 188) und p-Diazobenzolsulfonsäure in Kalilauge (FICHTER, FRÖHLICH, *Ztschr. f. Farben- und Textilchemie* **2**, 252; *C.* **1903** II, 426). — $KC_{19}H_{15}O_4N_4S$. Schwarze Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). In Alkali löslich mit gelber Farbe, die auf Säurezusatz in Rot umschlägt.

α-[4-Sulfo-benzolazo]-2.4-dinitro-phenylessigsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_9N_4S$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$. Vgl. hierzu 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-[4-sulfo-phenylhydrazon] $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CO_2\cdot CH_3$, Bd. XV, S. 642.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 5⟩ - salicylsäure[2]), **4 - Oxy - azobenzol - carbonsäure - (3) - sulfonsäure - (4')** $C_{13}H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkal. Lösung von Salicylsäure (GRIESS, *B.* **11**, 2196). Aus 4-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 245) durch gelindes Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (STEBBINS, *B.* **13**, 716; LIMPRICHT, *A.* **263**, 226). — Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, gar nicht in Äther (G.). — Liefert beim Erwärmen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) (L.). — $Ba(C_{13}H_9O_6N_2S)_2$. Sechsseitige Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser (G.).

CO_2H
$HO_3S\cdot\langle__\rangle\cdot N:N\cdot\langle__\rangle\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure-amid[2]), **4-Oxy-azobenzol-[carbonsäure-(3)-amid]-sulfonsäure-(4')** $C_{13}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen der alkal. Lösung von Salicylsäureamid (Bd. X, S. 87) mit p-Diazobenzolsulfonsäure (TUMMELEY, *A.* **251**, 187). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; schwer löslich in verd. Säuren. — $NaC_{13}H_{10}O_5N_3S + 3H_2O$. Bronzefarbene Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

$CO\cdot NH_2$
$HO_3S\cdot\langle__\rangle\cdot N:N\cdot\langle__\rangle\cdot OH$

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 6⟩ - [3-oxy-hydrozimtsäure], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-hydro-m-cumarsäure[3]) $C_{15}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und 3-Oxy-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 244) in natronalkalischer Lösung (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4131). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus verd. Salzsäure).

$CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$HO_3S\cdot\langle__\rangle\cdot N:N\cdot\langle__\rangle\cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-hydrozimtsäure], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-hydro-o-cumarsäure[4]) $C_{15}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$
$HO_3S\cdot\langle__\rangle\cdot N:N\cdot\langle__\rangle\cdot OH$

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Hydro-m-cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 244.

[4]) Bezifferung der vom Namen „Hydro-o-cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 241.

B. Bei der Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit 2-Oxy-hydrozimtsäure (Bd. X, S. 241) in natronalkalischer Lösung (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4130). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Salzsäure).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-hydrozimtsäure], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-hydro-p-cumarsäure [1]) $C_{15}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. Dunkelrotes Krystallpulver. Leicht löslich in verd. Salzsäure (B., ST., *B.* **37**, 4131).

$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$
$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3$
OH

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-zimtsäure], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-o-cumarsäure [2]) $C_{15}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Cumarsäure (Bd. X, S. 288) in natronalkalischer Lösung (B., ST., *B.* **37**, 4127). — Dunkelrotes Pulver (aus verd. Salzsäure).

$CH:CH \cdot CO_2H$
$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot OH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-oxy-α-phenyl-hydrozimtsäure], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[α-phenyl-hydro-o-cumarsäure] [3]) $C_{21}H_{18}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und α-Phenyl-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 346) in verd. Natronlauge (B., ST., *B.* **37**, 4134). — Dunkelrotes Krystallpulver.

$CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$
$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot OH$

[4-Sulfo-benzolazo]-malonsäure-äthylester-nitril, [4-Sulfo-benzolazo]-cyanessigsäureäthylester $C_{11}H_{11}O_5N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Vgl. hierzu Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[4-sulfo-phenylhydrazon] $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Bd. XV, S. 642.

Azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation eines äquimolekularen Gemenges von 3- und 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) mit Kaliumpermanganat neben Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (LIMPRICHT, *B.* **15**, 1155). Entsteht neben Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) beim Sulfurieren von Azobenzol mit 5—8 Tln. rauchender Schwefelsäure bei 150—170°; man trennt die Säuren durch Krystallisation der Kaliumsalze; das Salz der 4.4′-Säure ist schwer löslich, dasjenige der 3.4′-Säure leicht löslich in Wasser (L., *B.* **14**, 1358). Durch Entamidierung der 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) (EGER, *B.* **22**, 850). — Nicht krystallisierender Sirup. — Bei der Zersetzung durch Salzsäure bei 150° entstehen 3- und 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (L., *B.* **15**, 1155; vgl. RODATZ, *A.* **215**, 215). — $K_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + 2^1/_2H_2O$. Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (L., *B.* **14**, 1358). — $Ag_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + H_2O$(?). Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (L., *B.* **14**, 1358).

HO_3S
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$

Dichlorid $C_{12}H_8O_4N_2Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid (EGER, *B.* **22**, 851). — Rote Nadeln (aus Äther oder Schwefelkohlenstoff). F: 123—125° (LIMPRICHT, *B.* **14**, 1358), 121° (E.), 120° (RODATZ, *A.* **215**, 215).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_4S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 258°; schwer löslich in Wasser (LIMPRICHT, *B.* **14**, 1358).

Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 71) in schwach alkalischer Lösung (ELBS, WOHLFAHRT, *Z. El. Ch.* **8**, 790; WO., *J. pr.* [2] **66**, 554). Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) mit Kaliumpermanganat neben anderen Produkten (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 264; *B.* **14**, 1928). Neben Azobenzol-sulfonsäure-(4) beim Sulfurieren von Azobenzol mit rauchender Schwefelsäure bei 130° (LAAR, *B.* **14**, 1932). Entsteht ferner aus Azobenzol neben der Azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) durch Sulfurieren mit 5—8 Tln. rauchender Schwefelsäure bei 150—170°; man trennt die Säuren durch Krystallisation der Kaliumsalze; das Salz der 4.4′-Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser (LIMPRICHT, *B.* **14**, 1356; *B.* **15**, 1155; LAAR, *B.* **14**, 1928; vgl. dazu JANOVSKY, *M.* **2**, 221; **3**, 240). Aus dem Natriumsalz der 2.2′-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) in Wasser

[1]) Bezifferung der vom Namen „Hydro-p-cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 244.

[2]) Bezifferung der vom Namen „o-Cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 288.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Hydro-o-cumarsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 241.

bei der Einw. von Natriumamalgam (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 8, 21). — Orangerote wasserhaltige Nadeln oder Prismen (aus wenig verd. Schwefelsäure); die wasserhaltige Säure zerfließt an feuchter Luft, gibt an trockner Luft Wasser ab; die nicht entwässerte (etwa $5\,H_2O$ enthaltende) Säure schmilzt bei etwa 60°, die entwässerte verkohlt von ca. 150° an (LAAR, *B.* **14**, 1929). — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht Sulfanilsäure (neben braunen Oxydationsprodukten) (LI., *B.* **15**, 1155; RODATZ, *A.* **215**, 214). — $Na_2C_{12}H_8O_6N_2S_2$. Orangerote Schuppen (LAAR, *B.* **14**, 1929). — $K_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + 2^1/_2 H_2O$. Orangerote bis weinrote Krystalle (LAAR, *B.* **14**, 1928). Leicht löslich in heißem Wasser (LI., *B.* **14**, 1356). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 265; *B.* **14**, 1929). — $CuC_{12}H_8O_6N_2S_2 + 6\,H_2O$. Braune Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem (LI., *B.* **14**, 1357). — $Ag_2C_{12}H_8O_6N_2S_2$. Dunkelrote Warzen (aus Wasser) (LI., *B.* **14**, 1357). — $CaC_{12}H_8O_6N_2S_2$. Gelbrote Krusten (LI., *B.* **14**, 1357). — $BaC_{12}H_8O_6N_2S_2$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (LI., *B.* **14**, 1357). — $PbC_{12}H_8O_6N_2S_2$. Rote Prismen (aus Wasser) (LI., *B.* **14**, 1357).

Dichlorid $C_{12}H_8O_4N_2Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch vorsichtiges Erwärmen des entwässerten Kaliumsalzes der Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (LAAR, *B.* **14**, 1929). — Braunrote Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 222° (LIMPRICHT, *B.* **14**, 1357; LAAR; RODATZ, *A.* **215**, 214). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, weniger in Äther (LAAR).

Diamid $C_{12}H_{12}O_4N_4S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′)-dichlorid durch konz. Ammoniak (LIMPRICHT, *B.* **14**, 1357; LAAR, *B.* **14**, 1930). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Verkohlt von 250° an, ohne zu schmelzen; etwas löslich in kochendem Alkohol, spurenweise löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther (LAAR).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4′-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) mit β-Naphthol in alkal. Lösung (NIETZKI, *B.* **13**, 1838; KRÜGENER, D. R. P. 16482; *Frdl.* **1**, 443). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (N.). — Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam in 1-Amino-naphthol-(2) und 4′-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (N.). Verwendung des Natriumsalzes als Farbstoff (Tuchscharlach G): *Schultz, Tab.* No. 246. — $NaC_{22}H_{15}O_4N_4S$ (bei 130°). Rote Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem; wird nur von konz. Salzsäure zerlegt (N.). — Calciumsalz. Unlöslich (N.). — Bariumsalz. Unlöslich (N.).

Benzol-sulfonsäure-(1)-diazosulfonsäure-(4) $C_6H_6O_6N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht bei der Oxydation des Dikaliumsalzes der Phenylhydrazin-4.β-disulfonsäure (Bd. XV, S. 643) mit gelbem Quecksilberoxyd (v. PECHMANN, *B.* **28**, 867). Das Kaliumsalz entsteht ferner, wenn man p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in wenig Wasser aufschlämmt und unter Kühlung Kaliumsulfit hinzufügt, bis eben alles gelöst ist; man läßt einige Zeit stehen (v. P., *B.* **28**, 867; vgl. HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 79). — Bei der Reduktion des Kaliumsalzes mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Phenylhydrazin-4.β-disulfonsäure (v. P.). Bei der Einw. von Kaliumsulfit auf das Kaliumsalz wird das Trikaliumsalz der Phenylhydrazin-4.α.β-trisulfonsäure (Bd. XV, S. 643) erhalten (v. P.). — $K_2C_6H_4O_6N_2S_2 + H_2O$ (H., SCH.). Gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser teilweise beim Liegen, vollständig beim Erhitzen (H., SCH.).

[2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol in Natronlauge (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 84). — $NaC_{16}H_9O_4N_2Cl_2S$. Rote Nadeln (aus Eisessig).

[3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_4N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol in schwach alkal. Lösung (STEBBINS, *Am. Soc.* **2**, 246). — Orangerot. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[2.7-dioxy-naphthalin] (?) $C_{16}H_{10}O_5N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 3.5-Dibrom-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) auf 2.7(?)-Dioxy-naphthalin (GRIESS, *B.* **11**, 2199). — Violettbraune Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

2.6.2'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_6O_6N_2Br_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) [2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4), Bd. XIV, S. 707] und Kaliumpermanganat (RODATZ, *A.* **215**, 223). Aus dem Natriumsalz der 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) und Chlorkalk (LENZ, *A.* **330**, 39). Man zersetzt das aus 3.5-Dibrom-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und Chlorkalk erhältliche Salz $Ca[O_3S\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(OCl)\cdot N(OH)_2]_2$(?) mit Wasser (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 5; LENZ, *A.* **330**, 38). — Rote Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). Liefert mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (R.). — $Na_2C_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2+2H_2O$. Rote Nadeln. Löslich in Wasser mit blutroter Farbe (L.). — $K_2C_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2+2H_2O$. Dunkelrote Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol (R.). — $CaC_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2+4H_2O$. Rote Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (R.). — $BaC_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2+3H_2O$. Fleischrote Nadeln. Unlöslich in Wasser (R.). — $PbC_{12}H_4O_6N_2Br_4S_2$. Braunrote Blättchen. Kaum löslich in kaltem Wasser (R.).

Dichlorid $C_{12}H_4O_4N_2Cl_2Br_4S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 2.6.2'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') mit Phosphorpentachlorid (RODATZ, *A.* **215**, 224). — Gelbbraune Blättchen (aus Benzol). F: 258° bis 262°. Schwer löslich in Äther, leicht in Benzol.

Diamid $C_{12}H_8O_4N_4Br_4S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim längeren Erwärmen des Dichlorids der 2.6.2'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') mit konz. Ammoniak (RODATZ, *A.* **215**, 224). — Hellviolette Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und in Ammoniak.

[3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol in Natronlauge (NOELTING, BATTAGAY, *B.* **39**, 85; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 129539; *C.* **1902** I, 792). — Verwendung zur Herstellung von Farblacken: H. F. — $NaC_{16}H_{10}O_6N_3S+H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser) (N., B.).

2.2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_8O_{10}N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) [2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4), Bd. XIV, S. 708] oder deren Diazoderivat und Chlorkalk (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 17). Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) durch Einw. von Chlorkalklösung, neben 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (ZINCKE, *B.* **28**, 2949; **34**, 2853; Z., K., *A.* **330**, 3, 15). Aus p-Diazobenzolsäuresulfonsäure (Syst. No. 2221) und Chlorkalk (Z., K., *A.* **330**, 31). — Rötlichgelbe Nadeln mit 2 H_2O (aus einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Salzsäure) (Z., K., *A.* **330**, 15). Wird im Vakuum bei 100° wasserfrei (Z., K., *A.* **330**, 16). Verpufft schwach beim Erhitzen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (Z., *B.* **28**, 2950), sehr schwer löslich in Salzsäure (Z., K., *A.* **330**, 15). — Beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im geschlossenen Rohr auf 160° entsteht 2.4.2'.4'-Tetrachlor-azobenzol (S. 39) (Z., *B.* **34**, 2855; Z., K., *A.* **330**, 9, 53). Beim Erhitzen mit 45%iger Bromwasserstoffsäure unter den gleichen Bedingungen werden 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol (Bd. V, S. 214) und wenig 2.4.2'.4'-Tetrabrom-azobenzol (S. 45) erhalten (Z., K., *A.* **330**, 9, 54; vgl. Z., *B.* **34**, 2856). Bei der Reduktion durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entsteht Phenylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 717) (Z., K., *A.* **330**, 8, 23); bei der Reduktion mit Zinnchlorür wird daneben noch 2.2'-Diamino-hydrazobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Bd. XV, S. 658) erhalten (Z., K., *A.* **330**, 8; vgl. Z., *B.* **28**, 2951). Die Einw. von Natriumamalgam auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 2.2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') führt zur Bildung von 2.2'-Diamino-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2187) und von Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 279) (Z., K., *A.* **330**, 8, 19). Beim Kochen mit Zinkstaub und Salmiaklösung entsteht 2.2'-Diamino-hydrazobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Z., K., *A.* **330**, 8, 22). — Salze: Z., *B.* **28**, 2950; Z., K., *A.* **330**, 16. $Na_2C_{12}H_6O_{10}N_4S_2+2H_2O$. Gelbrote Blätter oder bräunlichrote Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser mit braunroter Farbe, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2C_{12}H_6O_{10}N_4S_2+2H_2O$. Bräunlichgelbe Blättchen oder gelbrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_{12}H_6O_{10}N_4S_2+2H_2O$. Gelbliche Nädelchen. Unlöslich in verd. Salzsäure.

Azobenzol-bis-thiosulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_{10}O_4N_2S_4$ = $HS\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot SH$. *B.* Neben Azobenzol-disulfinsäure-(4.4') (S. 267) beim Eintragen von Azobenzol-disulfonsäure-(4.4')-dichlorid in eine abgekühlte konzentrierte Lösung von Bariumhydrosulfid; hierbei fällt das Bariumsalz der Azobenzol-disulfinsäure-(4.4') sofort aus, während das Salz der Bisthiosulfonsäure gelöst bleibt (BAUER, *A.* **229**, 368). — Gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 85° und schmilzt unter 100°. — $Na_2C_{12}H_8O_4N_2S_4 + xH_2O$. Gelbe Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $BaC_{12}H_8O_4N_2S_4$. Gelbe Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Azoderivate der Benzolsulfonsäure, bei denen die Stellung von Azogruppe und Sulfogruppe zueinander nicht bekannt ist.

4.4'-Dichlor-azobenzol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{12}H_8O_3N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4.4'-Dichlor-azobenzol (S. 36) mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 140—150° (CALM, HEUMANN, *B.* **13**, 1183). — Rotgelbe wasserhaltige Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol; wird aus der wäßr. Lösung durch Mineralsäuren gefällt; alle Salze — sogar die Alkalisalze — sind schwer löslich in kaltem Wasser (C., H.). — $NaC_{12}H_7O_3N_2Cl_2S$ (bei 130°). Goldglänzende Blättchen (C., H.). — $KC_{12}H_7O_3N_2Cl_2S$ (bei 150°). Rötlichgelbe glänzende Blättchen. Löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser (C., *B.* **15**, 2558). — $AgC_{12}H_7O_3N_2Cl_2S$. Hellorangegelbe Körner (C.). — $Ca(C_{12}H_7O_3N_2Cl_2S)_2$. Goldgelbe Blättchen (C.). — $Ba(C_{12}H_7O_3N_2Cl_2S)_2 + xH_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser) (C.). — $Pb(C_{12}H_7O_3N_2Cl_2S)_2$. Rotgelbe Blättchen (aus Wasser) (C.).

Chlorid $C_{12}H_7O_2N_2Cl_3S = ClO_2S\cdot C_6H_3Cl\cdot N:N\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen des trocknen Natriumsalzes der 4.4'-Dichlor-azobenzol-sulfonsäure-(2 oder 3) mit überschüssigem Phosphorpentachlorid (CALM, *B.* **15**, 2559). — Dunkelorangerote Nadeln (aus Äther). F: 161°.

4.4'-Dibrom-azobenzol-sulfonsäure-(2 oder 3) $C_{12}H_8O_3N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-azobenzol (S. 42) und rauchender Schwefelsäure (WERIGO, *A.* **165**, 196). — Gelbe bis rötliche Krystalle mit 3 H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Kaliumsalz. Orangegelbe Nadeln. Ist in Wasser weniger löslich als die freie Säure und noch weniger in Alkohol. — Silbersalz. Gelbes, amorphes, sehr schwer lösliches Pulver.

3-Brom-azobenzol-sulfonsäure-(x) $C_{12}H_9O_3N_2BrS = HO_3S\cdot C_{12}H_8N_2Br$. *B.* Aus 3-Brom-azobenzol (S. 41) und rauchender Schwefelsäure bei 160—170° (JANOVSKY, *M.* **8**, 54). — Enthält $1^1/_2$ H_2O. Die Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blaßgelbe Blätter oder Tafeln.

Eine als **Oxyazobenzolsulfonsäure** $C_{12}H_{10}O_4N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ beschriebene Verbindung, welche aber eine andere Konstitution gehabt haben dürfte, s. bei Azoxybenzol, Syst. No. 2207.

Derivat von $HN:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:NH$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (Syst. No. 2187) und β-Naphthol in alkal. Lösung (NIETZKI, *B.* **13**, 1839; KRÜGENER, D. R. P. 16482; *Frdl.* **1**, 443). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes: HARTLEY, *Soc.* **51**, 194. — $Na_2C_{22}H_{14}O_7N_4S_2$ (bei 130°). Hochrote Nadeln (aus verd. Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich und daraus durch Natriumchlorid fällbar; wird beim Trocknen unter Wasserverlust braun (N.). Ist der Hauptbestandteil des Biebricher Scharlachs (N.).

2. Azoderivate der Monosulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. *Azoderivate der Toluol-sulfonsäure-(2)* $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 83).

4.4'-Dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{14}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von p.p'-Azotoluol

(S. 66) in rauchende Schwefelsäure (mit 24% SO_3-Gehalt); man fällt die Lösung mit dem 4—5-fachen Vol. Wasser (JANOVSKY, *B.* 21, 119; vgl. MELMS, *B.* 3, 550). — Orangerote goldglänzende Tafeln mit 5 H_2O (JA.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure p-Toluidin und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 720) (JA.). — Salze: JANOVSKY. $NaC_{14}H_{13}O_3N_2S + 4^1/_2 H_2O$. Gelbe Platten. — $KC_{14}H_{13}O_3N_2S + 5 H_2O$. Goldgelbe Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{13}O_3N_2S)_2 + 11 H_2O$. Blättchen. — Bleisalz. Goldgelbe Platten.

x-Nitro-4.4'-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{13}O_5N_3S = (CH_3)_2C_{12}H_6N_2(NO_2)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 4.4'-Dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) mit 4,5 Tln. Salpetersäure (D: 1,48) (JANOVSKY, *B.* **21**, 120). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — $KC_{14}H_{12}O_5N_3S + H_2O$. — $Ba(C_{14}H_{12}O_5N_3S)_2 + 4 H_2O$.

3'-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{13}O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**, 1218. — *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 4.4'-Dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) (JANOVSKY, *B.* **21**, 121). — Nadeln.

Br SO3H
CH3·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH3

2'-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{14}H_{13}O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 2-Brom-4.4'-dimethyl-azobenzol (S. 71) in rauchende Schwefelsäure (mit 14,6% SO_3), wobei die Temperatur nicht über 90° steigen soll (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1215). — Braunrote Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Wasser). — Wird durch Zinn und Salzsäure in 3-Brom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 991) und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 720) gespalten. — $NaC_{14}H_{12}O_3N_2BrS$. Goldglänzende Blätter. Schwer löslich in Wasser. — $KC_{14}H_{12}O_3N_2BrS$. Prismen.

Br SO3H
CH3·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH3

4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) mit Zinkstaub und Kalilauge bis zum Beginn der lebhaften Wasserstoffentwicklung (NEALE, *A.* **203**, 80). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in alkal. Lösung unterhalb 20° bis zum Beginn der regelmäßigen Wasserstoffentwicklung (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 460). Man unterwirft den Farbstoff, der durch Kochen von 10 Tln. des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung mit 1 Tl. KOH entsteht (Sonnengelb; vgl. Bd. XI, S. 90), oder die 4.4'-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 222) in alkal. Lösung der energischen elektrolytischen Reduktion, bis die Kathodenlösung fast farblos geworden ist, und leitet dann durch die Lösung zur Oxydation der darin enthaltenen Hydrazoverbindung Luft (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* **9**, 417). 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') entsteht auch durch Oxydation von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 720) mit Kaliumpermanganatlösung (KORNATZKI, *A.* **221**, 182). — Braune undeutliche Rhomboeder mit $7^1/_2 H_2O$ (N.). Wird bei 145° wasserfrei und verkohlt bei 190°, ohne zu schmelzen (N.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (N.). — Geht bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge in 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) über (N.); diese entsteht auch durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung unter Zusatz von Zinnchlorür (E., KR.). — Salze: NEALE. $K_2C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 3 H_2O$. Hellgelb. — $CaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 3 H_2O$. Gelbe leicht lösliche Krystalle. — $BaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + H_2O$. Hellorangegelbe Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,075 Tle. wasserfreies Salz. — $PbC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 2 H_2O$. Leicht lösliche dunkelbraune Krystalle.

HO3S SO3H
CH3·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH3

Dichlorid $C_{14}H_{12}O_4N_2Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (s. o.) und Phosphorpentachlorid (NEALE, *A.* **203**, 81). — Tiefrote Krystalle (aus Benzol). F: 194°.

Diamid $C_{14}H_{16}O_4N_4S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Dichlorid der 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (s. o.) durch konz. Ammoniak (NEALE, *A.* **203**, 82). Beim Behandeln von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XIV, S. 721) mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (LIMPRICHT, HEFFTER, *A.* **221**, 210). — Gelbe Krystalle. F: 270°; leicht löslich in heißem Alkohol (N.).

x.x'-Dibrom-4.4'-dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') $C_{14}H_{12}O_6N_2Br_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_3H$. *B.* Durch Erwärmen der durch Bromieren von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) entstehenden Bromaminotoluolsulfonsäure (Bd. XIV, S. 722) in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (KORNATZKI, *A.* **221**, 186). — Rote starkglänzende Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Digerieren mit Schwefelammonium wieder zu Bromaminotoluolsulfonsäure reduziert. — $K_2C_{14}H_{10}O_6N_2Br_2S_2 + 4 H_2O$. Orangefarbene sechsseitige Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — $CaC_{14}H_{10}O_6N_2Br_2S_2 + 4^1/_2 H_2O$. Ziegelrote Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kochendem Wasser. — $BaC_{14}H_{10}O_6N_2Br_2S_2 + 5 H_2O$. Orangefarbige Tafeln. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — $PbC_{14}H_{10}O_6N_2Br_2S_2 + 5 H_2O$. Rote Tafeln (aus verd. Salpetersäure). Kaum löslich in siedendem Wasser.

Dichlorid $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2Br_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der x.x'-Dibrom-4.4'-dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (S. 283) mit Phosphorpentachlorid (K., *A.* **221**, 187). — Hellrote Prismen (aus Benzol). F: 226°. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Benzol.

Diamid $C_{14}H_{14}O_4N_4Br_2S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dichlorids der x.x'-Dibrom-4.4'-dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (s. o.) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (K., *A.* **221**, 188). — Amorphes schmutzigrotes Pulver. Schmilzt oberhalb 260°. Kaum löslich in Wasser.

2. ***Azoderivate der Toluol-sulfonsäure-(3)*** $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 94).

[Toluol-sulfonsäure-(3)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-toluol], 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(2') $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) und p-Kresol in alkal. Lösung (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 358). — Rotbraune Kryställchen mit stark violettem Flächenschimmer. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $NaC_{14}H_{13}O_4N_2S$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{14}H_{13}O_4N_2S)_2 + 4H_2O$. Rotbraune Nädelchen (aus verd. Salzsäure). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

SO_3H CH_3
$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle$
OH

4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(2.2') $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) mit Kaliumpermanganatlösung (KORNATZKI, *A.* **221**, 182). — $BaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Rote Warzen. Schwer löslich in Wasser.

SO_3H HO_3S
$CH_3\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot CH_3$

[Toluol-sulfonsäure-(3)]-⟨6 azo 6⟩-[3-oxy-toluol], 4-Oxy-2.2'-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') $C_{14}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von diazotierter 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 726) in eine alkal. Lösung von m-Kresol (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 366). — Rotbraune Krystalle mit violettem Flächenschimmer. Leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — $NaC_{14}H_{13}O_4N_2S$. Gelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{14}H_{13}O_4N_2S)_2$. Gelbe Blättchen. Fast unlöslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser.

CH_3 CH_3
$HO_3S\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot OH$

2.2'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 726) mit Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbad (KORNATZKI, *A.* **221**, 183). — Rote tafelförmig vereinigte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2C_{14}H_{12}O_6N_2S_2$. Rote Blättchen. Schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. — $CaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 3H_2O$. Hellrot. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — $BaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + H_2O$. Fleischfarbene Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $PbC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + H_2O$. Rote Nadeln (aus verd. Salpetersäure).

CH_3 CH_3
$HO_3S\cdot\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle\cdot SO_3H$

Dichlorid $C_{14}H_{12}O_4N_2Cl_2S_2 = ClO_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2Cl$. *B.* Durch gelindes Erwärmen des Kaliumsalzes der 2.2'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') mit Phosphorpentachlorid (K., *A.* **221**, 184). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 218°. Wenig löslich in Äther, leicht in heißem Benzol.

Diamid $C_{14}H_{16}O_4N_4S_2 = H_2N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrtägiges Digerieren des Dichlorids der 2.2'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') mit konz. Ammoniak (K., *A.* **221**, 185). — Tafeln (aus Ammoniak). Schmilzt oberhalb 250°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak.

3. ***Azoderivate der Toluol-sulfonsäure-(4)*** $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 97).

2.2'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) mit Zinkstaub und Kalilauge, bis lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt (NEALE, *A.* **203**, 74). Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 728) mit Kaliumpermanganatlösung auf dem Wasserbade (KORNATZKI, *A.* **221**, 181). — Rosenrote Prismen mit $7^1/_2 H_2O$ (N.). Verkohlt bei 180°, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (N.). — Gibt beim Behandeln mit Zinnchlorürlösung 3.3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XIV, S. 796) (N., *A.* **203**, 76; BENDER, SCHULTZ, *B.* **19**, 3234). — Salze: NEALE. $K_2C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 2^1/_2 H_2O$. Rote Prismen (aus Wasser). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 26,2° 2,7808 Tle. wasserfreies Salz. — $CaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 5H_2O$.

CH_3 CH_3
$\langle\rangle\cdot N:N\cdot\langle\rangle$
HO_3S SO_3H

Ziemlich leicht lösliche rote Krystalle (aus Wasser). — $BaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Rote Prismen. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 26,2° 0,1180 Tle. wasserfreies Salz. — $PbC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Rote Prismen. Schwer löslich in Wasser; verliert an der Luft $1^1/_2 H_2O$.

Dichlorid $C_{14}H_{12}O_4N_2Cl_2S_2 = ClO_2S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch längeres Erwärmen des Kaliumsalzes der 2.2'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') (S. 284) mit Phosphorpentachlorid (NEALE, *A.* **203**, 76). — Krystallisiert aus Benzol in roten Prismen mit 2 Mol. Benzol, das an der Luft entweicht. F: 220°. Sehr wenig löslich in Äther.

Diamid $C_{14}H_{16}O_4N_4S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Wurde nicht ganz rein erhalten durch anhaltendes Kochen des Dichlorids der 2.2'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') mit konz. Ammoniak (NEALE, *A.* **203**, 76). Aus 2.2'-Dimethyl-hydrazobenzol-disulfonsäure-(5.5')-diamid (Bd. XV, S. 645) bei längerem Stehen der alkal. Lösung an der Luft oder neben 3.3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(6.6')-diamid (Bd. XIV, S. 797) beim Erhitzen mit Salzsäure (HELLE, *A.* **270**, 373). — Rote Krystalle. F: 319,5° (H.). — $K_2C_{14}H_{14}O_4N_4S_2$. Rote Nadeln (H.).

4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') $C_{14}H_{10}O_6N_2Br_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 730) in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (KORNATZKI, *A.* **221**, 188). — Blutrote Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert mit Zinnchlorürlösung in der Wärme 3.5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) zurück. — $K_2C_{14}H_8O_6N_2Br_4S_2 + 2H_2O$. Rote Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $CaC_{14}H_8O_6N_2Br_4S_2 + 8H_2O$. Hellrote Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser. — $BaC_{14}H_8O_6N_2Br_4S_2 + 9H_2O$. Hellrote sechsseitige Tafeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $PbC_{14}H_8O_6N_2Br_4S_2 + 9H_2O$. Rötliche Blättchen (aus verd. Salpetersäure). Kaum löslich in kochendem Wasser.

CH3 CH3
Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·Br
HO3S Br Br SO3H

Dichlorid $C_{14}H_8O_4N_2Cl_2Br_4S_2 = ClO_2S \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot SO_2Cl$. *B.* Durch längeres Erhitzen des Kaliumsalzes der 4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') mit Phosphorpentachlorid (K., *A.* **221**, 190). — Dunkelrote schwalbenschwanzförmige Tafeln (aus Benzol). Zersetzt sich unter Aufblähen bei 243°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Benzol.

Diamid $C_{14}H_{12}O_4N_4Br_4S_2 = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6HBr_2(CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$. *B.* Durch Erwärmen des Dichlorids der 4.6.4'.6'-Tetrabrom-2.2'-dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') (s. o.) mit konz. Ammoniak (K., *A.* **221**, 190). — Ziegelrotes Pulver. F: 218°.

4. ***Azoderivate der Toluol-ω-sulfonsäure*** $C_7H_8O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 116).

o.o'-Azotoluol-ω.ω'-disulfonsäure $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XI, S. 118) durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung (WEISS, REITER, *A.* **355**, 185). — $Na_2C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + aq$. Orangerote Blättchen mit Pleochroismus (aus Wasser).

CH2·SO3H CH2·SO3H
⟨ ⟩—N:N—⟨ ⟩

p.p'-Azotoluol-ω.ω'-disulfonsäure $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2 =$ $HO_3S \cdot CH_2 \cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N \cdot$⟨ ⟩$\cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XI, S. 118) durch Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge (MOHR, *A.* **221**, 223) oder durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung (WEISS, REITER, *A.* **355**, 179). Durch Versetzen einer stark verdünnten wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XIV, S. 733) mit Kaliumpermanganatlösung (MOHR). — $Na_2C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 2H_2O$. Orangerote Blättchen mit Pleochroismus (aus Wasser) (W., R.). — $K_2C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + {}^1/_2 H_2O$. Orangefarbene Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MOHR). — $Ag_2C_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol (MOHR). — $BaC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MOHR).

3. Azoderivate der Monosulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$.

1. ***Azoderivate der m-Xylol-sulfonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 123).

[m-Xylol-sulfonsäure-(4)]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) durch Kupplung mit β-Naphthol (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 139). — Grüne metallglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Natriumsalz. Rote Blättchen. Löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{18}H_{15}O_4N_2S)_2$. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem.

CH3 OH
CH3·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
HO3S

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[m-Xylol-sulfonsäure-(4)]-⟨6 azo 4⟩-resorcin, 2'.4'-Dioxy-2.4-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) und Resorcin in alkal. Lösung (GRIESS, *B.* **11**, 2197). — Gelbrote Nadeln. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, leichter in Alkohol.

2.4.2'.4'-Tetramethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') $C_{16}H_{18}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes der 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 734) mit verd. Kaliumpermanganatlösung (JACOBSEN, LEDDERBOGE, *B.* **16**, 194). Durch Einw. von Chlorkalk auf 6-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) unter Kühlung (ZINCKE, *B.* **34**, 2854; ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 2; MAUÉ, *A.* **330**, 46). — Rotgelbe Blättchen mit 5 H_2O (aus verd. Salzsäure). Verliert im Vakuum bei 100° das Krystallwasser (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther; fast unlöslich in konz. Salzsäure (M.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 160° 6'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-diphenylamin-disulfonsäure-(5.2') (Bd. XIV, S. 735) (Z., K., *A.* **330**, 58). — Wird beim Erhitzen mit Zinnchlorürlösung zu 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) reduziert (J., L.). — $Na_2C_{16}H_{16}O_6N_2S_2 + H_2O$. Dunkelrote Nadeln (M.). — $KC_{16}H_{17}O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in verd. Mineralsäuren (J., L.). — $K_2C_{16}H_{16}O_6N_2S_2 + 4H_2O$. Gelbrote Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, in reinem Wasser schwerer als das saure Salz (J., L.). — $Ag_2C_{16}H_{16}O_6N_2S_2$. Rotgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser (M.). — $Ca(C_{16}H_{17}O_6N_2S_2)_2 + 3H_2O$. Rote Krystalle (M.). — $CaC_{16}H_{16}O_6N_2S_2 + H_2O$. Rotgelbe Nadeln (M.). — $Ba(C_{16}H_{17}O_6N_2S_2)_2 + 2H_2O$ (M.). — $BaC_{16}H_{16}O_6N_2S_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (M.).

2. ***Azoderivate der m-Xylol-sulfonsäure-(5)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 126).

[m-Xylol-sulfonsäure-(5)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol in alkal. Lösung (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3765). — Goldgelbe Blättchen (aus viel Wasser). Etwas löslich in heißem Wasser. — $NaC_{18}H_{15}O_4N_2S + 3H_2O$. Orangegelbe Blättchen (aus viel Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

[m-Xylol-sulfonsäure-(5)]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2'.4'-Dioxy-2.4-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) und Resorcin in alkal. Lösung (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3766). — Rötlichbraune Blättchen. Färbt Wolle goldgelb.

[6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(5)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-4-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol in alkal. Lösung (J., *B.* **35**, 3766). — Ziegelrote Nadeln (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen auf 120—125° unter Verlust des Krystallwassers schwarz, metallisch glänzend. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

3. ***Azoderivat der p-Xylol-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 127).

[p-Xylol-sulfonsäure-(2)]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen äquimolekularer Mengen 5-Diazo-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) und β-Naphthol in alkal. Lösung (STEBBINS, *Am. Soc.* **2**, 447). — Rote bronzeglänzende Nadeln. — Natriumsalz. Rötliche Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $AgC_{18}H_{15}O_4N_2S$. Rote Nadeln.

[p-Xylol-sulfonsäure-(2)]-⟨5 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{18}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Diazo-p-xylol-sulfonsäure-(2) und α-Naphthol in alkal. Lösung (STEBBINS, *Am. Soc.* **2**, 447). — Brauner, flockiger, in Wasser löslicher Niederschlag.

4. **Azoderivat der Pseudocumol-sulfonsäure-(6)** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 134).

[3-Nitro-pseudocumol-sulfonsäure-(6)]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{17}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von mit Wasser verriebener 3-Nitro-5-diazo-pseudocumol-sulfon-

säure-(6) (Syst. No. 2202) in die Lösung der berechneten Menge β-Naphthol in verd. Kalilauge (MAYER, *B.* **20**, 2067). — Orangefarbene metallglänzende Blättchen mit $2H_2O$ (aus verdünntem salzsäurehaltigem Alkohol). Wird bei 130° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser. — $Ca(C_{19}H_{16}O_6N_3S)_2$. Rote metallglänzende Blättchen (aus verd. Essigsäure).

b) Azoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

Azoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. *Azoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1)* $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 155).

4-Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{16}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) oder von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 739) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung und Behandlung des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit Natronlauge (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 21, 22). — Gibt mit Zinn und heißer Salzsäure 1-Amino-2-[4-amino-phenyl]-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 772) (B., S.). — $NaC_{16}H_{11}O_3N_2S$. Gelbrote Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser mit gelber Farbe; in konz. Schwefelsäure rotviolett (B., S.).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2-nitro-phenol] $C_{16}H_{11}O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus beim Eintragen von 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) in eine alkal. Lösung von 2-Nitro-phenol (STEBBINS, *Am. Soc.* **2**, 243). — Die freie Säure bildet rotbraune mikroskopische Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Naphthionsäure (Bd. XIV, S. 739) und 2-Nitro-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 520). — $NaC_{16}H_{10}O_6N_3S$. Braunes Krystallpulver, leicht löslich in Wasser.

$HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthionsäure (Bd. XIV, S. 739) und β-Naphthol in alkal. Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 5411; *Frdl.* **1**, 359; vgl. GRIESS, *B.* **11**, 2199). Durch Elektrolyse eines Gemisches von naphthionsaurem Natrium, β-Naphthol, Natriumnitrit und Wasser an einer Platinanode (LÖB, *Z. El. Ch.* **10**, 238). — Rotbraune Nadeln. 2,6 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser (v. GEORGIEVICS, *M.* **21**, 836). Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (GR.). In konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich (v. GE.). Elektrische Leitfähigkeit des Natriumsalzes: VIGNON, *C. r.* **144**, 82; *Bl.* [4] **1**, 276; [4] **5**, 498. Absorptionsspektrum des Natriumsalzes in wäßr. Lösung: HARTLEY, *Soc.* **51**, 197. Färbevermögen gegenüber Wolle: v. GE., SPRINGER, *M.* **21**, 845, 850; VIGNON, *Bl.* [4] **5**, 498. Das Natriumsalz wird unter den Bezeichnungen Echtrot, Roccellin als Farbstoff verwendet (vgl. *Schultz, Tab.* No. 161). — $Ba(C_{20}H_{13}O_4N_2S)_2$. Braunrote Nadeln (GR.).

$HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{16}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer alkal. Lösung von Resorcin mit 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) (STEBBINS, *Am. Soc.* **2**, 245). — Die freie Säure bildet dunkelbraune metallglänzende Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — Wird von Zinn und Salzsäure in 4-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 783) und Naphthionsäure gespalten. — $NaC_{16}H_{11}O_5N_2S$. Braunes Krystallpulver.

$HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot OH$

5.5'-Bis-[4-sulfo-naphthalin-1-azo]-2.2'-dioxy-diphenyldisulfid $C_{32}H_{22}O_8N_4S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 2 Mol.-Gew. diazotierter Naphthionsäure mit 1 Mol.-Gew. 2.2'-Dioxy-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 795) in alkal. Lösung (FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **3**, 335; *C.* **1904 II**, 1175). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser. Liefert mit Alkalien und mit Ammoniak orangebraune Salze. Wird durch Schwefelnatrium violett gefärbt, besonders in der Wärme; durch den Luftsauerstoff wird die ursprüngliche orangebraune Farbe regeneriert.

$HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot S \cdot S \cdot C_6H_3(OH) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)] bezw. **[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)]** $C_{20}H_{12}O_6N_2S$ = $HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C(:C(OH)\cdot CO)\cdot C_6H_4$ bezw. $HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C(:C(OH))(\cdot CO\cdot CO)\cdot C_6H_4$. Vgl. hierzu 1.3.4-Trioxo-2-[4-sulfo-naphthyl-(1)-hydrazono]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Bd. XV, S. 646.

N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-formazylbenzol $C_{23}H_{18}O_3N_4S$, s. untenstehende Formeln. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Aus Benzaldehyd-phenyl-

$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot N:C(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$

hydrazon (Bd. XV, S. 134) und diazotierter Naphthionsäure in alkoholisch-alkalischer Lösung (FICHTER, FRÖHLICH, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 253; *C.* **1903** II, 427). — $NaC_{23}H_{17}O_3N_4S$. Dunkles Pulver (aus Alkohol). In Alkohol violettrot löslich, in konz. Schwefelsäure rot löslich. Färbt Seide violett.

N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-C-[4-chlor-phenyl]-formazan, N-Phenyl-N'-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-4-chlor-formazylbenzol $C_{23}H_{17}O_3N_4ClS$, s. untenstehende Formeln. Zur Formulierung vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119. —

$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C(C_6H_4Cl):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot N:C(C_6H_4Cl)\cdot N:N\cdot C_6H_5$

B. Aus (nicht näher beschriebenem) 4-Chlor-benzaldehyd-phenylhydrazon und diazotierter Naphthionsäure in wäßrig-alkoholischer Kalilösung (FI., FR., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 253; *C.* **1903** II, 427). — $KC_{23}H_{16}O_3N_4ClS$. Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). In Alkohol mit violetter Farbe löslich. Färbt Seide violett.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure[1]) $C_{17}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Mononatriumsalz entsteht, wenn man diazotierte Naphthionsäure mit einer alkal. Lösung von Salicylsäure (Bd. X, S. 43) kuppelt und das erhaltene Dinatriumsalz mit Salzsäure zerlegt (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908 II**, 310). — $NaC_{17}H_{11}O_6N_2S + 4^1/_2 H_2O$. Blättchen (aus Wasser). Gelb löslich in konz. Schwefelsäure.

$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$

[1.1'-Azonaphthalin]-disulfonsäure-(4.4') $C_{20}H_{14}O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der 4-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 645) acht Stunden mit $36^0/_0$iger Natriumdisulfitlösung auf dem Wasserbade, macht dann die erhaltene Lösung stark alkalisch und erwärmt, wobei sich das Natriumsalz der [1.1'-Azonaphthalin]-disulfonsäure-(4.4') abscheidet (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 389). Man mischt eine wäßr. Lösung von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) mit Natriumdisulfitlösung, fügt konz. Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion hinzu und erwärmt die Lösung mit Hydrazinsulfat auf dem Wasserbade; man erhält so ein Produkt, das beim Erwärmen mit Alkalien das entsprechende Alkalisalz der [1.1'-Azonaphthalin]-disulfonsäure-(4.4') liefert (B., SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 35). — $Na_2C_{20}H_{12}O_6N_2S_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Löst sich blau in konz. Schwefelsäure (B., SCH.).

$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 744) und β-Naphthol in alkal. Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 5411; *Frdl.* **1**, 359; v. GEORGIEVICS, *M.* **21**, 837; KOLMER, *J. pr.* [2] **61**, 232). — 13 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser; löst sich violett in konz. Schwefelsäure (v. G.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (K., *J. pr.* [2] **61**, 230). — Färbevermögen für Wolle: v. G., SPRINGER, *M.* **21**, 845, 850.

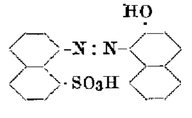
$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨7 azo 4⟩-[3-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{21}H_{14}O_6N_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Kupplung diazotierter Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 750) mit 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) in alkal. Lösung (MERZ, D. R. P. 213499; *C.* **1909** II, 1026). — Eignet sich zur Darstellung von Körperfarben.

$HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot CO_2H$

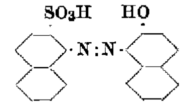
[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨8 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 752) und β-Naphthol in alkal. Lösung (v. GEORGIEVICS, *M.* **21**, 841). — Dunkelbraune Krystalle. 0,21 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser; löst sich kirschrot in konz. Schwefelsäure (v. G.). — Färbevermögen für Wolle: v. G., SPRINGER, *M.* **21**, 845, 848.

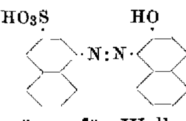


2. ***Azoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 171).

[Naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 757) und β-Naphthol in alkal. Lösung (v. GEORGIEVICS, *M.* **21**, 833). — Nadeln. Im auffallenden Lichte grünglänzend, im durchfallenden Lichte rubinrot; 0,14 Tl. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser; löst sich violett in konz. Schwefelsäure (v. G.). Färbevermögen für Wolle: v. G., SPRINGER, *M.* **21**, 845, 848.



[Naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 757) und β-Naphthol in alkal. Lösung (v. GEORGIEVICS, *M.* **21**, 834). — Dunkle, radial gruppierte Nadeln (aus Alkohol durch Salzsäure). 0,4—0,7 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser; löst sich violett in konz. Schwefelsäure (v. G.). Färbevermögen für Wolle: v. G., SPRINGER, *M.* **21**, 845, 851.



5-Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{16}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung und Erhitzen des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* **54** [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* **60** [1927], 209) mit verd. Natronlauge (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 5, 26). — $NaC_{16}H_{11}O_3N_2S$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; rotviolett löslich in konz. Schwefelsäure (B., S.).

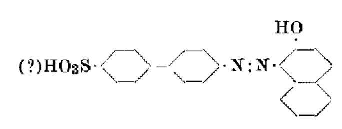
[Naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 758) und β-Naphthol in alkal. Lösung (v. GEORGIEVICS, *M.* **21**, 838). — Kupferrote Blättchen (aus Alkohol durch Salzsäure). Zirka 0,5 Tle. lösen sich in 100 Tln. siedendem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (v. G.). Löst sich violett in konz. Schwefelsäure (v. G.). Färbevermögen für Wolle: v. G., SPRINGER, *M.* **21**, 845, 849).

[Naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨8 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 765) und β-Naphthol in alkal. Lösung (v. GEORGIEVICS, *M.* **21**, 840). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol durch Salzsäure). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (v. G.). Löst sich violett in konz. Schwefelsäure (v. G.). Färbevermögen für Wolle: v. G., SPRINGER, *M.* **21**, 845, 849.

c) Azoderivate einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-14}O_3S$.

[Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 4⟩-phenol $C_{18}H_{14}O_4N_2S$ = (?)HO_3S·⟨ ⟩—⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH. *B.* Man diazotiert 4′-Amino-diphenyl-sulfonsäure-(4?) (Bd. XIV, S. 771) in verd. Salzsäure mit Kaliumnitrit und versetzt die erhaltene Diazoniumsalzlösung mit einer alkal. Lösung von Phenol (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* **49**, 381). — $NaC_{18}H_{13}O_4N_2S$. Zinnoberfarbener Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. Färbt Seide und Wolle gelb. — $Ba(C_{18}H_{13}O_4N_2S)_2$. Gelbbrauner Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

[Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des [Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′azo 4⟩-phenols (C., SCH., *Soc.* **49**, 383). — $NaC_{22}H_{15}O_4N_2S$. Roter Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser. Färbt Seide und Wolle glänzend gelb. — $Ba(C_{22}H_{15}O_4N_2S)_2$. Roter Niederschlag.



Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{22}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des [Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 4⟩-phenols (C., SCH., *Soc.* **49**, 383). — $NaC_{22}H_{15}O_4N_2S$. Dunkelrotbrauner Niederschlag. Färbt Seide und Wolle tiefdunkelbraun. — $Ba(C_{22}H_{15}O_4N_2S)_2$. Dunkelbrauner Niederschlag.

[Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 4⟩-resorcin $C_{18}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des [Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 4⟩-phenols (C., SCH., *Soc.* **49**, 382). — $NaC_{18}H_{13}O_5N_2S$. Dunkelziegelroter Niederschlag. Färbt Seide und Wolle orangefarben. — $Ba(C_{18}H_{13}O_5N_2S)_2$. Dunkelbrauner Niederschlag.

[Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 2⟩-hydrochinon $C_{18}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des [Diphenyl-sulfonsäure-(4?)]-⟨4′ azo 4⟩-phenols (C., SCH., *Soc.* **49**, 382). — Natrium- und Bariumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser.

2. Azoderivate der Disulfonsäuren.

a) Azoderivate einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

Azobenzol-tetrasulfonsäure-(2.4.2′.4′) $C_{12}H_{10}O_{12}N_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln des Bariumsalzes der 4-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 202) mit Barytwasser und Zinkstaub (v. REICHE, *A.* **203**, 70). — $K_4C_{12}H_6O_{12}N_2S_4 + 3H_2O$. Rötliche Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2C_{12}H_6O_{12}N_2S_4 + 4H_2O$. Gelbrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb_2C_{12}H_6O_{12}N_2S_4 + xH_2O$. Rote, kaum krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Tetrachlorid $C_{12}H_6O_8N_2Cl_4S_4 = (ClO_2S)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Azobenzol-tetrasulfonsäure-(2.4.2′.4′) (s. o.) mit Phosphorpentachlorid (v. R., *A.* **203**, 71). — Nadeln (aus Äther). F: 58°.

Tetraamid $C_{12}H_{14}O_8N_6S_4 = (H_2N\cdot SO_2)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_2\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Azobenzol-tetrasulfonsäure-(2.4.2′.4′)-tetrachlorid (s. o.) mit konz. Ammoniak (v. R., *A.* **203**, 71). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 222°. Löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

Azobenzol-tetrasulfonsäure-(3.5.3′.5′) $C_{12}H_{10}O_{12}N_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen des Bariumsalzes der 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 202) mit Zinkstaub und konz. Barytwasser (v. REICHE, *A.* **203**, 65). — Erstarrt im Vakuum über konz. Schwefelsäure krystallinisch. Zerfließlich. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. — $K_4C_{12}H_6O_{12}N_2S_4 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2C_{12}H_6O_{12}N_2S_4 + 5H_2O$. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

b) Azoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Azoderivate der Disulfonsäuren $C_{10}H_8O_6S_2$.

1. ***Azoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 215).

[Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)]-4.8-bis-[⟨azo 4⟩-phenetol] $C_{26}H_{24}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter 4.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XIV, S. 791) mit Phenol und Äthylieren des hierbei entstehenden Produktes (R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2970, 2977; vgl. R. MEYER, SCHÄFER, *B.* **27**, 3356, 3358; CASSELLA & Co., D. R. P. 62075; *Frdl.* **3**, 726). — Grüne metallglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). — Das Natriumsalz findet unter der Bezeichnung Diamingoldgelb als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 431).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. ***Azoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 216).

[Naphthalin - disulfonsäure - (2.7)] - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol - (2), 2 - Oxy - [1.1′ - azonaphthalin] - disulfonsäure - (3′.6′) $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XIV, S. 792) durch Kupplung mit β-Naphthol (Alén, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 11; *B.* **17** Ref., 436). — Nadeln. Die Lösungen sind intensiv blutrot. — $BaC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7H_2O$. Braunrote Nadeln. Löst sich schwer, selbst in kochendem Wasser. Verliert bei 100° 5 H_2O.

c) Azoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

[3.3′- Dimethyl - diphenyl - disulfon - säure - (6.6′)] - 4.4′- bis - [⟨azo 5⟩ - salicyl - säure] $C_{28}H_{22}O_{12}N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) (Bd. XIV, S. 796) durch Kuppeln mit Salicylsäure in alkal. Lösung (Elbs, Wohlfahrt, *J. pr.* [2] **66**, 567). — $Ba_2C_{28}H_{18}O_{12}N_4S_2$. Gelbbraunes Pulver.

d) Azoderivate einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

[4′ - Nitro - stilben - disulfon - säure - (2.2′)] - ⟨4 azo 4⟩ - [4′- nitro - stilben - disulfonsäure - (2.2′)] $C_{28}H_{20}O_{16}N_4S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 4.4′-Dinitro-stilben-disulfonsäure-(2.2′) (Bd. XI, S. 222) mit Natronlauge und der zur Reduktion eben nötigen Menge Traubenzucker auf 80° (Green, Crosland, *Soc.* **89**, 1604; vgl. Green, *Soc.* **85**, 1428). Dieses entsteht ferner, aber weniger rein bei Oxydation von Curcumin S (Direktgelb, Bd. XI, S. 90) (G.; G., C.). — Das Natriumsalz löst sich mit Orangefarbe in konz. Schwefelsäure (G.). — Die Alkalisalze liefern bei Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung 4-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 324) und [Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)]-⟨4 azo 4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)] (S. 302) (G., C.). Reduktion mit $TiCl_3$ in Salzsäure erzeugt erst 4.4′-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2′) (Bd. XIV, S. 798), dann 4.4′-Diamino-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2′) (Bd. XIV, S. 796) (G., C.). — $Na_4C_{28}H_{16}O_{16}N_4S_4$. Findet unter der Bezeichnung Stilbengelb als Farbstoff Verwendung (G.; G., C.; vgl. *Schultz, Tab.* No. 10). — $K_4C_{28}H_{16}O_{16}N_4S_4$. Rein erhalten durch Fällen der siedenden wäßrigen Lösung des Stilbengelbs mit KCl (G., C.). Scharlachrote Krystalle.

Phenol - ⟨4 azo 4⟩ - [stilben - disulfonsäure - (2.2′)] - ⟨4′ azo 4⟩ - phenol, [Stilben - disulfonsäure-(2.2′)]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol] $C_{26}H_{20}O_8N_4S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 4.4′-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2′) (Bd. XIV, S. 798) durch Kupplung mit Phenol (R. Meyer, Schäfer, *B.* **27**, 3356; vgl. Leonhardt & Co., D. R. P. 38735; *Frdl.* **1**, 510). — Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid bezw. Benzylchlorid und Natronlauge in alkoh. Lösung ein Gemisch von Mono- und Dialkyläthern (R. Meyer, J. Maier, *B.* **36**, 2976). — $Na_2C_{26}H_{18}O_8N_4S_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol) (R. M., Sch., *B.* **27**, 3359). Führt als Farbstoff die Bezeichnung Brillantgelb (vgl. *Schultz, Tab.* No. 303).

Monoäthyläther, Phenol - ⟨4 azo 4⟩ - [stilben - disulfonsäure - (2.2′)] - ⟨4′ azo 4⟩ - phenetol $C_{28}H_{24}O_8N_4S_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Diäthyläther (S. 292) beim Erhitzen des Dinatriumsalzes des [Stilben-disulfonsäure-(2.2′)]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenols] (Brillantgelb) (s. o.) mit Äthyljodid und alkoh. Natronlauge; man kocht das sich ausscheidende Reaktionsprodukt mit wäßr. Natronlauge aus und filtriert heiß; beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des Diäthyläthers aus; aus seiner Mutterlauge erhält man durch Ansäuern den Monoäthyläther als freie Disulfonsäure (R. Meyer, J. Maier, *B.* **36**, 2976; vgl. Leonhardt & Co., D. R. P. 42466; *Frdl.* **2**, 354). — Dunkelgrüne, metallisch glänzende Krystalle (aus 50%igem Alkohol) (R. M., J. M.). Färbt Baumwolle mit gelber Farbe, die durch Alkali in Rot umschlägt und durch Wasser wieder hergestellt wird (R. M., J. M.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Diäthyläther, [Stilben - disulfonsäure - (2.2′)] - 4.4′ - bis - [⟨azo 4⟩ - phenetol] $C_{30}H_{28}O_8N_4S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* s. in dem vorhergehenden Artikel. — Grüne, metallisch glänzende Krystalle (aus 50%igem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser (R. Meyer, J. Maier, *B.* **36**, 2975). Das Natriumsalz findet unter der Bezeichnung Chrysophenin G als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 304).

Monobenzyläther, Phenol - ⟨4 azo 4⟩ - [stilben - disulfonsäure - (2.2′)] - ⟨4′ azo 4⟩ - phenol - benzyläther $C_{33}H_{26}O_8N_4S_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Dinatriumsalzes des [Stilben-disulfonsäure-(2.2′)]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenols] (S. 291) mit Benzylchlorid und Natronlauge in alkoh. Lösung neben dem Dibenzyläther (s. u.) (R. Meyer, J. Maier, *B.* **36**, 2977; vgl. Leonhardt & Co., D. R. P. 42466; *Frdl.* **2**, 354; R. Meyer, Schäfer, *B.* 27, 3359). — Grünes, metallisch glänzendes Pulver (aus 50%igem Alkohol) (R. M., J. M.).

Dibenzyläther, [Stilben-disulfonsäure - (2.2′)] - 4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol-benzyläther] $C_{40}H_{32}O_8N_4S_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N{:}N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* s. in dem vorhergehenden Artikel. — Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol) (R. Meyer, J. Maier, *B.* **36**, 2977).

M. Azoderivate der Oxy-sulfonsäuren.

1. Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Azoderivate von Sulfonsäuren des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

4-Benzolazo-phenol-sulfonsäure-(2), 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumnitrat auf eine alkal. Lösung von o-Phenolsulfonsäure (Bd. XI, S. 234) (Griess, *B.* **11**, 2194). — Gelbrote Blättchen (aus Wasser durch konz. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Anilin und 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 806). — $KC_{12}H_9O_4N_2S$. Blättchen oder Nadeln.

SO_3H; $\cdot N{:}N \cdot$; OH

[4.6 - Dinitro - phenol] - ⟨2 azo 4⟩ - [phenol - sulfonsäure - (2)], 3.5 - Dinitro - 2.4′-dioxy - azobenzol-sulfonsäure-(3′) $C_{12}H_8O_9N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von diazotierter Pikraminsäure (Bd. XIII, S. 394) in eine alkal. Lösung von o-Phenolsulfonsäure (Stebbins, *Am. Soc.* **2**, 241). — Gelbbraune metallglänzende Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

O_2N OH; SO_3H; $\cdot N{:}N \cdot$; OH; O_2N

Phenol - ⟨4 azo 4⟩ - [phenol - sulfonsäure-(2?)], 4.4′-Dioxy - azobenzol - sulfonsäure - (3?) $C_{12}H_{10}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von p.p′-Azophenol (S. 110) mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 100° (Bohn, Heumann, *B.* **15**, 3039). — Goldgrünglänzende krystallinische Masse. — Zerfällt beim Erwärmen mit Salpetersäure in Schwefelsäure und 2.4 - Dinitro - phenol (Bd. VI, S. 251) (B., H., *B.* **17**, 272). — $Ba(C_{12}H_9O_5N_2S)_2$. Braunrote Krusten (B., H., *B.* **15**, 3039).

SO_3H (?); $HO \cdot$; $\cdot N{:}N \cdot$; $\cdot OH$

Benzoesäure - ⟨3 azo 4⟩ - [phenol-sulfonsäure-(2)], 4′-Oxy-azobenzol - sulfonsäure - (3′) - carbonsäure - (3) $C_{13}H_{10}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) (Syst. No. 2201) in eine alkal. Lösung von o-Phenolsulfonsäure (Griess, *B.* **14**, 2033). — Braunrote Krystallkörner (aus heißer Salzsäure); gelbe Nadeln (aus kalter wäßriger Lösung durch Salzsäure). Krystallisiert mit $^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, weniger in Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure in 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) und 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 806). —

HO_2C; SO_3H; $\cdot N{:}N \cdot$; OH

$KC_{13}H_9O_6N_2S + H_2O$. Gelbe Blättchen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem. — $Ba(C_{13}H_9O_6N_2S)_2$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. — $BaC_{13}H_8O_6N_2S + H_2O$. Dunkelgelber krystallinischer Niederschlag.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol-sulfonsäure-(2)] $C_{24}H_{18}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und o-Phenolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 117). — $Na_2C_{24}H_{16}O_8N_4S_2$. Rotbraunes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit brauner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

HO_3S SO_3H
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩–⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

Dibenzyläther, Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-1-benzyloxy-benzol-sulfonsäure-(2)] $C_{38}H_{30}O_8N_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol-sulfonsäure-(2)] (s. o.) mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (SCH., I., *J. pr.* [2] **77**, 121). — $Na_2C_{38}H_{28}O_8N_4S_2$. Braunes Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

[3.3′-Dimethyl-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol-sulfonsäure-(2)] $C_{26}H_{22}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) und o-Phenolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung (SCH., I., *J. pr.* [2] 77, 119). — $Na_2C_{26}H_{20}O_8N_4S_2$. Rotbraunes krystallinisches Pulver. Löslich in Wasser mit rotbrauner und in Natronlauge mit tiefroter Farbe.

HO_3S CH_3 CH_3 SO_3H
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩–⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

Dibenzyläther, [3.3′-Dimethyl-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-1-benzyloxy-benzol-sulfonsäure-(2)] $C_{40}H_{34}O_8N_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzylieren von [3.3′-Dimethyl-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol-sulfonsäure-(2)] (s. o.) (SCH., I., *J. pr.* [2] **77**, 123). — $Na_2C_{40}H_{32}O_8N_4S_2$. Bordeauxrotes Pulver. Löslich in Wasser mit weinroter Farbe.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol-sulfonsäure-(3)] $C_{24}H_{18}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Benzidin und m-Phenolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung (SCH., I., *J. pr.* [2] 77, 116, 117). — $Na_2C_{24}H_{16}O_8N_4S_2$. Feurigrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

SO_3H HO_3S
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩–⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·OH

Dibenzyläther, Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-1-benzyloxy-benzol-sulfonsäure-(3)] $C_{38}H_{30}O_8N_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-phenol-sulfonsäure-(3)] (s. o.) mit Benzylchlorid und wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (SCH., I., *J. pr.* [2] 77, 122). — $Na_2C_{38}H_{28}O_8N_4S_2$. Orangegelbes Pulver. Löslich in heißem Wasser mit rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 6⟩-[phenol-sulfonsäure-(3)], [Phenol-sulfonsäure-(3)]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) in eine wäßr. Lösung von $2^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumdicarbonat ein und gießt die hierbei erhaltene Lösung von 6-Diazo-phenol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. β-Naphtholnatrium ein (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 86). — $NaC_{16}H_{11}O_5N_2S$. Schwarze Nadeln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

OH OH
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·SO_3H

2-Benzolazo-phenol-sulfonsäure-(4), 2-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) $C_{12}H_{10}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung in eine sodaalkalische Lösung von p-Phenolsulfonsäure (Bd. XI, S. 241) in Gegenwart von Soda (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] 77, 115; vgl. WEINBERG, *B.* **20**, 3172; CASSELLA & Co., D. R. P. 44209; *Frdl.* **2**, 417). — Olivgrüne Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Löslich in Wasser mit brauner Farbe, die bei Zusatz von Alkali oder Ammoniak rot wird; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe (SCH., I.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 4.4′-Diamino-3-oxy-diphenyl-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 853) (W.; C. & Co., D. R. P. 44770; *Frdl.* **2**, 418). Färbt Wolle in saurer Lösung nur schwach an (R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2972). Liefert auf Wolle einen dunkelgelben Chromlack und einen etwas helleren Eisenlack; beide sind seifenunecht (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1352). — $NaC_{12}H_9O_4N_2S$. Rotgelbe Nadeln (R. MEY., J. MAI., *B.* **36**, 2978).

OH
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
SO_3H

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2-Benzolazo-phenetol-sulfonsäure-(4), 2-Äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) $C_{14}H_{14}O_4N_2S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) (S. 293) mit Äthylbromid und alkoh. Natronlauge (WEINBERG, *B.* **20**, 3175; CASSELLA & Co., D. R. P. 44209; *Frdl.* **2**, 417). — Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür entsteht 4.4'-Diamino-3-äthoxy-diphenyl-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 853) (W.; C. & Co.). Färbt Wolle in saurer Lösung nur schwach an (R. MEYER, J. MAIER, *B.* **36**, 2972). — $NaC_{14}H_{13}O_4N_2S$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (R. M., J. M., *B.* **36**, 2978).

2-Benzolazo-1-benzyloxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Benzyloxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) $C_{19}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) (S. 293) mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 120). — Hellgelbe Krystalle. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — $NaC_{19}H_{15}O_4N_2S$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

[1.5-Dioxy-naphthalin]-⟨2 azo 2⟩-[phenol-sulfonsäure-(4)], [Phenol-sulfonsäure-(4)]-⟨2 azo 2⟩-[1.5-dioxy-naphthalin] $C_{16}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Kupplung von 1.5-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 980) mit diazotierter 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 814) in schwach alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 157786; *C.* **1905** I, 481; O. FISCHER, BAUER, *J. pr.* [2] **95** [1917], 264). — Färbt Wolle in saurem Bade rotviolett, beim Nachchromieren schwarz (B. & Co.). Findet unter der Bezeichnung Diamantschwarz PV als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 157).

OH OH · N:N · SO₃H HO

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-phenol-sulfonsäure-(4)] $C_{24}H_{18}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und p-Phenolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 116, 118). — $Na_2C_{24}H_{16}O_8N_4S_2$. Braunes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

OH OH · N:N · · N:N · HO_3S SO_3H

Dibenzyläther, Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-1-benzyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)] $C_{38}H_{30}O_8N_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-phenol-sulfonsäure-(4)] (s. o.) mit Benzylchlorid und wäßriger alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (SCH., I., *J. pr.* [2] **77**, 122). — Natriumsalz. Gelbbraunes Pulver. Löslich in Wasser mit gelbbrauner und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — $CaC_{38}H_{28}O_8N_4S_2$. Schwer löslich.

[3.3'-Dimethyl-diphenyl]-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-phenol-sulfonsäure-(4)] $C_{26}H_{22}O_8N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) und p-Phenolsulfonsäure in sodaalkalischer Lösung (SCH., I., *J. pr.* [2] **77**, 119). — Natriumsalz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

OH CH_3 CH_3 OH · N:N · · N:N · HO_3S SO_3H

Dibenzyläther, [3.3'-Dimethyl-diphenyl]-4.4'-bis-[⟨azo-2⟩-1-benzyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)] $C_{40}H_{34}O_8N_4S_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzylieren von [3.3'-Dimethyl-diphenyl]-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-phenol-sulfonsäure-(4)] (s. o.) (SCH., I., *J. pr.* [2] **77**, 124). — $Na_2C_{40}H_{32}O_8N_4S_2$. Feurigrotes Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; die wäßr. Lösung ist orangerot.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩-[3.6-dichlor-phenol-sulfonsäure-(4)], [3.6-Dichlor-phenol-sulfonsäure-(4)]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_5N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man 2.4.5-Trichlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) in eine kalte Lösung von Natriumdicarbonat oder Natriumacetat einträgt und die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes der 3.6-Dichlor-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) zu einer alkal. β-Naphthollösung gibt (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 82). — $NaC_{16}H_9O_5N_2Cl_2S$. Braune Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Löslich in Wasser mit violetter Farbe. In konz. Schwefelsäure violett löslich.

OH HO Cl · N : N · Cl SO_3H

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩-[3.5-dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)], [3.5-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4)]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{10}O_5N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht, wenn man 2.4.6-Tribrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) in eine Natriumdicarbonatlösung einträgt und die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes der 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) zu einer alkal. β-Naphthollösung gibt (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 83). — $NaC_{16}H_9O_5N_2Br_2S$. Braune Nadeln. Die rotviolette wäßrige Lösung wird durch Alkalien violett gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

OH OH · N:N · · Br Br SO_3H

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 2⟩-[6-nitro-phenol-sulfonsäure-(4)], [6-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4)]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{11}O_7N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 816) und β-Naphthol (Bd. VI, S. 627), gelöst in Soda und etwas Natronlauge (Höchster Farbwerke, D. R. P. 143892; *C.* **1903** II, 610). — Löst sich in konz. Schwefelsäure bläulichrot (H. F.). — Liefert auf Wolle einen grauschwarzen Chromlack und einen ebensolchen Eisenlack; beim Seifen wird der Chromlack heller, der Eisenlack rötlicher; färbt auch chromierte Baumwolle an (Möhlau, Steimmig, *C.* **1904** II, 1352). — Natriumsalz. Rotorangefarbene Blättchen. Löslich in Wasser mit violetter Farbe, schwer löslich in Alkohol (H. F.). Wird unter der Bezeichnung Säurealizarinschwarz R als Farbstoff verwendet (vgl. *Schultz, Tab.* No. 159).

OH HO NO2 · N:N · SO3H

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[phenol-disulfonsäure-(2.6)], 4-Oxy-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4′) $C_{12}H_{10}O_{10}N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine als Oxyazobenzoltrisulfonsäure beschriebene Verbindung, welche vielleicht der angeführten Formel gemäß konstituiert ist, s. bei Azoxybenzol, Syst. No. 2207.

SO3H HO3S· ·N:N· ·OH SO3H

2. Azoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-toluols (p-Kresols) $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5-Benzolazo-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3), 6-Benzolazo-p-kresol-sulfonsäure-(2)[1], **6-Oxy-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5)** $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259) in alkal. Lösung (Noelting, Kohn, *B.* 17, 357). — Rotbraune Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — $NaC_{13}H_{11}O_4N_2S$. Rotbraune Blättchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

CH3 ·N:N· HO SO3H

3. Azoderivate von Sulfonsäuren des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Thymols) $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$.

2-Benzolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), 2-Benzolazo-thymol-sulfonsäure-(4)[2], **6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-azobenzol-sulfonsäure-(3)** $C_{16}H_{18}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von Thymol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 267) in Natronlauge (Stebbins, *Am. Soc.* 3, 112; *B.* 14, 2793). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 215,75° (Zers.). — $NaC_{16}H_{17}O_4N_2S$ (bei 100°). Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{16}H_{17}O_4N_2S)_2$ (bei 100°). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem, ziemlich löslich in 90%igem Alkohol.

H3C SO3H ·N:N· HO CH(CH3)2

2-p-Toluolazo-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6), Toluol-⟨4 azo 2⟩-[thymol-sulfonsäure-(4)][2], **6-Oxy-2.4′-dimethyl-5-isopropyl-azobenzol-sulfonsäure-(3)** $C_{17}H_{20}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Thymol-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung (Stebbins, *Am. Soc.* 3, 114; *B.* 14, 2795). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem und in Alkohol.

H3C SO3H CH3· ·N:N· HO CH(CH3)2

[1.3-Dimethyl-benzol]-⟨4 azo 2⟩-[3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6)] (?), m-Xylol-⟨4 azo 2⟩-[thymol-sulfonsäure-(4)] (?)[2], **6′-Oxy-2.4.2′-trimethyl-5′-isopropyl-azobenzol-sulfonsäure-(3′) (?)** $C_{18}H_{22}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Xylidin und Thymol-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung (Stebbins, *Am. Soc.* 3, 115; *B.* 14, 2795). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser. — $Ba(C_{18}H_{21}O_4N_2S)_2$ (bei 100°). Gelbe Nadeln oder (bei langsamem Verdunsten) citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser.

CH3 H3C SO3H CH3· ·N:N· (?) HO CH(CH3)2

[1] Bezifferung der vom Namen „p-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

[2] Bezifferung der vom Namen „Thymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

[Naphthalin - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 2⟩ - [3 - oxy - 1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6)], [Naphthalin - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 2⟩ - [thymol-sulfonsäure-(4)][1]) $C_{20}H_{20}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter Naphthionsäure und Thymol-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung (STEBBINS, *Am. Soc.* **21**, 743). — Natriumsalz. Rotbrauner Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Orangefarbene Nadeln. Löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

b) Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Azoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Azoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$. Vgl. auch No. 3, S. 301.

4 - Benzolazo - naphthol - (1) - sulfonsäure - (2) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Vermischen einer Lösung des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 269) mit Anilinnitrat- und Kaliumnitritlösung (HOFMANN, *B.* **10**, 1380). — Die freie Säure krystallisiert aus alkoh. Salzsäure in braunroten Nadeln (H.). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür entsteht 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 822) (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **25**, 1403). — $AgC_{16}H_{11}O_4N_2S$. Rote Nadeln (Ho.).

2 - Benzolazo - naphthol - (1) - sulfonsäure - (3) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270) und Benzoldiazoniumchlorid in natronalkal. Lösung (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 823). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S$. Metallglänzende rote Blätter.

2 - Benzolazo - naphthol - (1) - sulfonsäure - (4) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) in sodaalkalischer Lösung (KÖNIG, *B.* **23**, 809). Entsteht auch bei der Kupplung von Benzoldiazoniumsalz mit 1 - Oxy - naphthoesäure - (2) - sulfonsäure - (4) (Bd. XI, S. 416) in sodaalkalischer Lösung unter Abspaltung der Carboxylgruppe (Kö., *B.* **23**, 807). Aus 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 846) entsteht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfitlösung auf dem Wasserbad neben 3.4-Bis-phenylhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 646) eine lösliche Verbindung, die mit Alkali 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (S. 297) und 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) liefert, von denen nur diese letzte in der alkalischen Mutterlauge bleibt (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 10, 35). — Rote Flocken. In Wasser leicht löslich; wird durch wenig Schwefelsäure aus der Lösung fast vollständig gefällt (Kö.). Löst sich rot in konz. Schwefelsäure (Kö.). Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure zum entsprechenden Disazofarbstoff der Diphenylreihe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84893; *Frdl.* **4**, 847. Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 833) (Kö.; WITT, KAUFMANN, *B.* **24**, 3159). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S + 3H_2O$. Rote Nadeln mit goldgrünem Metallglanz (aus 50%iger Essigsäure) (Kö.).

[Diphenyl - disulfonsäure - (2.2')] - 4.4'- bis - [⟨azo 2⟩ - naphthol - (1) - sulfonsäure-(4)] $C_{32}H_{22}O_{14}N_4S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794) mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) in natronalkalischer Lösung (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 574). — Natriumsalz. In Wasser mit roter Farbe sehr leicht löslich. — $Ba_2C_{32}H_{18}O_{14}N_4S_4$. Dunkelrotes Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Thymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2 - Benzolazo - naphthol - (1) - sulfonsäure - (5) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 273) in natronalkalischer Lösung (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 51). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 834). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S$. Rote Blättchen (G., SCH.). Führt als Farbstoff die Bezeichnung Cochenillescharlach G.

2 - Benzolazo - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6) $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, Formel I. Von TEICHNER, *B.* **38**, 3377 als Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6)-phenylhydrazon-(2) (Formel II) beschrieben; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Entsteht in geringer Menge aus Phenylhydrazin und Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 333) (T., *B.* **38**, 3377). — Wird beim Kochen mit Phenylhydrazin in das Phenylhydrazinsalz der 1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) verwandelt (T.). Besitzt wenig Färbekraft (T.). — $Na_2C_{16}H_{10}O_7N_2S_2 + 6 H_2O$. Orangefarbene Nadeln (T.).

Benzoesäure - ⟨2 azo 2⟩ - [naphthol - (1) - disulfon - säure-(3.6)] $C_{17}H_{12}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) mit Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277) (BAYER & Co., D. R. P. 152552; *C.* **1904 II**, 379). — Verwendung zur Darstellung von Farblacken: B. & Co.

2. *Azoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$. Vgl. auch No. 3, S. 301.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Natronlauge auf ein (nicht isoliertes) gelbes Produkt, welches beim Erwärmen von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 846) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfit entsteht (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 10, 37). — $NaC_{16}H_{11}O_4N_2S$. Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkalien mit gelbstichig roter Farbe; löst sich blaustichig rot in konz. Schwefelsäure.

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)], [Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2), 2.2'-Dioxy-[1.1'-azonaphthalin]-sulfonsäure-(4) $C_{20}H_{14}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) mit β-Naphthol in alkal. Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 177925; *C.* **1906 II**, 1793; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 188645, 195228; *C.* **1907 II**, 1570; **1908 I**, 1228). Durch Kupplung von 1-Diazo-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) mit β-Naphthol-natrium bei Gegenwart von Soda und gelindes Erwärmen der Lösung zwecks Spaltung des acetylierten Farbstoffs (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *C.* **1907 I**, 1714). Zur Gewinnung der freien Farbstoffsäure fällt man aus den verdünnten Lösungen der Salze durch Salzsäure ein Salzsäureadditionsprodukt, das beim Trocknen die gebundene Salzsäure wieder abspaltet (G. & Co.). — Grünlichschwarzes, schwach bronzeglänzendes Pulver. Die kirschrote Lösung in Wasser kann ohne Veränderung erhitzt werden; auf Zusatz von Natriumchlorid oder Natriumsulfat scheidet sich bei 60—70° ein schwer lösliches Natriumsalz aus; Natronlauge gibt eine rote Lösung des Dinatriumsalzes (G. & Co.). Findet als Eriochromblauschwarz R Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 181).

1 - Benzolazo - naphthol - (2) - sulfonsäure - (6) $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von Benzoldiazoniumnitrat in eine alkal. Lösung von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) (GRIESS, *B.* **11**, 2197). — Rotbraune Nädelchen von goldgrünem Flächenschimmer. Mäßig löslich in Wasser und Alkohol (G.). Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 286. — Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure zum entsprechenden Disazofarbstoff der Diphenylreihe: Bad.

Anilin- und Sodaf., D. R. P. 87976; *Frdl.* **4**, 850. Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 847) (WITT, *B.* **21**, 3475). Einw. von Phenylhydrazin und Natriumdisulfit-Lösung: BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] **81**, 14, 40. — Das Natriumsalz findet als Farbstoff Verwendung unter den Bezeichnungen Ponceau 4 G B und Croceinorange B (vgl. *Schultz, Tab.* No. 37). — $Ba(C_{16}H_{11}O_4N_2S)_2$. Gelbrote Warzen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (G.).

1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), Toluol-⟨2 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{17}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem o-Toluidin mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: K., *Ph. Ch.* **51**, 287. — Natriumsalz. Scharlachrotes Pulver. In Wasser orangegelb löslich (K.). Findet unter der Bezeichnung Brillantorange als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 70).

1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), Toluol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{17}H_{14}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem p-Toluidin mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: K., *Ph. Ch.* **51**, 289. — Natriumsalz. Hellrotes Krystallpulver. In Wasser orangegelb löslich.

Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{17}H_{12}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) (Syst. No. 2201) in eine alkal. Lösung von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (GRIESS, *B.* **14**, 2036). — Dunkelrotbraune, schwach grünglänzende Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, scheidet sich aber beim Erkalten der kochend gesättigten wäßrigen Lösung nicht aus. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Äther. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure gefällt. Mit wäßr. Schwefelammonium tritt Spaltung in 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) und 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 847) ein. Färbt Seide und Wolle orangefarbig. — $Ba(C_{17}H_{11}O_6N_2S)_2 + 4H_2O$. Rotgelber, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag.

[4-Methoxy-benzoesäure]-⟨3 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)], Anissäure-⟨3 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] [1]) $C_{18}H_{14}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-anissäure (Bd. XIV, S. 593) und Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in alkal. Lösung (GRIESS, *B.* **14**, 2039). — Schwarzbraune Nädelchen (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen. In kaltem Wasser leicht löslich mit scharlachroter Farbe; wird daraus durch Salzsäure in dunkelroten Nadeln abgeschieden. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Äther. Färbt Seide und Wolle scharlachrot. — $Ba(C_{18}H_{13}O_7N_2S)_2 + 8H_2O$. Dunkelrote Nadeln.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) in eine alkal. Lösung von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (GRIESS, *B.* **11**, 2198). — Gelbrote krystallinische Masse; in jedem Verhältnis in Wasser und Alkohol löslich. — $BaC_{16}H_{10}O_7N_2S_2 + 7^1/_2 H_2O$. Tief orangerote, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser.

[Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)]-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)] $C_{36}H_{24}O_8N_6S_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$ (S. 367) und versetzt das Bisdiazoniumsalz mit einer alkal. Lösung von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (MELDOLA, *Soc.* **43**, 438). — Unlöslich in siedendem Wasser. — Ammoniumsalz. Amorph. Violett. Löslich in siedendem Wasser.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{18}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenst. Formel. *B.* Man diazotiert asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) und kuppelt das Diazoniumsalz mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) in sehr konz. Lösung in Gegenwart von Alkali (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 461). — Rote Nadeln.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 1⟩ - benzol - ⟨4 azo 1⟩ - [naphthol - (2) - sulfonsäure-(8)] $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt 4'-Amino-azobenzolsulfonsäure-(4) (S. 330) mit Natriumnitrit und Salzsäure in Diazoazobenzolsulfonsäure $C_{12}H_8O_3N_4S$ (Syst. No. 2204) über und kuppelt diese mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (BAYER & Co., D. R. P. 18027; *Frdl.* **1**, 364). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes: HARTLEY, *Soc.* **51**, 195. — Das Natriumsalz findet in der Färberei als Croceinscharlach 3 B Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 249).

1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) und Benzoldiazoniumsalz (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 377, 379). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 286. — Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure zum entsprechenden Disazofarbstoff der Diphenylreihe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84893; *Frdl.* **4**, 847. Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure (WITT, *B.* **21**, 3479; D. R. P. 49857; *Frdl.* **2**, 272) oder mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 129) 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 851). — Natriumsalz. Rotes Pulver. In Wasser orangegelb löslich (K.). — Findet als Farbstoff Verwendung unter dem Namen Ponceau G und 2 G (vgl. *Schultz, Tab.* No. 39). — Salz des Guanidins (Bd. III, S. 82) $2CH_5N_3 + C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$. Rotes Pulver (RADLBERGER, *M.* **29**, 944). — Salz des Dicyandiamidins (Bd. III, S. 89) (vgl. CARO, GROSSMANN, *Ch. Z.* **33**, 734). Rotes Pulver (R.).

1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), Toluol-⟨2 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{17}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem o-Toluidin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: K., *Ph. Ch.* **51**, 288. — Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure zum entsprechenden Disazofarbstoff der Diphenylreihe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 87976; *Frdl.* **4**, 850. — Natriumsalz. Rotes Pulver. In Wasser gelbrot löslich (K.).

1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6), Toluol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{17}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem p-Toluidin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: K., *Ph. Ch.* **51**, 289. — Natriumsalz. Dunkelrotes Pulver. In Wasser rotgelb löslich.

[4-Methyl-diphenylsulfid]-⟨4' azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{23}H_{18}O_7N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfid (Bd. XIII, S. 534) und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (E. v. MEYER, HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **68**, 275). — Rotbraune Masse.

Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{17}H_{12}O_9N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Eine wäßr. Lösung des Kaliumsalzes oder des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) wird mit etwas Ammoniak und dann mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) versetzt; nach einiger Zeit verdünnt man mit viel Wasser, säuert mit Salzsäure stark an und fällt kochendheiß mit Bariumchlorid; der Niederschlag wird nach dem Waschen mit der theoretischen Menge Schwefelsäure zerlegt (GRIESS, *B.* **14**, 2037). — Scheidet sich aus der heißen alkoholischen, mit starker Salzsäure versetzten Lösung in gelbroten mikroskopischen Nadeln ab. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, nicht in Äther.

Färbt Seide und Wolle orangerot. Wird von wäßr. Schwefelammonium in 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) und 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 851) zerlegt. — $BaC_{17}H_{10}O_9N_2S_2 + 6H_2O$. Roter voluminöser Niederschlag, der beim Trocknen körnig-krystallinisch wird. — $Ba_3(C_{17}H_9O_9N_2S)_2 + 12H_2O$. Rote Körner, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

[4-Methoxy-benzoesäure]-⟨3 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)], Anissäure-⟨3 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] [1]) $C_{18}H_{14}O_{10}N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-anissäure (Bd. XIV, S. 593) und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (GRIESS, *B.* **14**, 2040). — Braunrote bis schwarze Nadeln, die beim Zerreiben metallgrün werden und durch Befeuchten mit wenig Wasser eine blutrote Farbe annehmen. Enthält, über Schwefelsäure getrocknet, 3 H_2O. Unlöslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol. Färbt Seide und Wolle scharlachrot. — $K_2C_{18}H_{12}O_{10}N_2S_2 + 6H_2O$. Dunkelrote Krystallkörner (aus essigsäurehaltigem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

2-Nitro-benzol-1.4-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{26}H_{17}O_{16}N_5S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter [2-Nitro-anilin]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] (S. 341) mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (BÜLOW, MANN, *B.* **30**, 986). — $Na_4C_{26}H_{13}O_{16}N_5S_4$. Färbt ungebeizte Baumwolle blau.

[Naphthalin-disulfonsäure-(1.3)]-⟨7 azo 1⟩-naphthalin-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{30}H_{20}O_{13}N_4S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) mit α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212), Diazotierung des entstandenen Azofarbstoffs und Kupplung der Diazoverbindung mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) (CASSELLA & Co., D. R. P. 39029; *Frdl.* 1, 450). — Unter der Bezeichnung Naphtholschwarz als Farbstoff verwendet (vgl. *Schultz, Tab.* No. 272).

Anthrachinon-1.5-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{34}H_{20}O_{16}N_4S_4$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) (Syst. No. 2200) und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung (KAČER, SCHOLL, *B.* **37**, 4187; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 152661; *Frdl.* 7, 469; *C.* **1904** II, 272). — Natriumsalz. Carminroter Niederschlag (K., SCH.).

[Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')]-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{32}H_{22}O_{20}N_4S_6$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotierter Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794) mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in natronalkalischer Lösung (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 574). — Natriumsalz. Rot. Leicht löslich in Wasser. — $Ba_3C_{32}H_{16}O_{20}N_4S_6$. Schwarzrotes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) $C_{16}H_{12}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) in Gegenwart von Ammoniak (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* 1, 378). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 286. — Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure zum entsprechenden Disazofarbstoff der Diphenylreihe: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 87976; *Frdl.* 4, 849. Liefert bei der Reduktion

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mit Zinn und Salzsäure 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XIV, S. 852) (WITT, *B.* **21**, 3481; D. R. P. 49857; *Frdl.* **2**, 271). — Natriumsalz. Gelbrotes Krystallpulver. Gelb löslich in Wasser (K.). Findet unter der Bezeichnung Orange G als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 38).

[2-Chlor-4-nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] $C_{16}H_{10}O_9N_3ClS_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-4-nitro-anilin und Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (P. COHN, *C.* **1902 I**, 752). — Scharlachrote Nadeln. — $Na_2C_{16}H_8O_9N_3ClS_2$. Orangerote Nadeln.

1-o-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8), Toluol-⟨2 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] $C_{17}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem o-Toluidin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: K., *Ph. Ch.* **51**, 288. — Natriumsalz. Rotes Krystallpulver. In Wasser orangegelb löslich.

1-p-Toluolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8), Toluol-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)] $C_{17}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem p-Toluidin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (K., *Ph. Ch.* **51**, 270). — Absorptionsspektrum des Natriumsalzes im Ultraviolett: K., *Ph. Ch.* **51**, 289. — Natriumsalz. Hellrotes Krystallpulver. In Wasser gelbrot löslich.

1-α-Naphthalinazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8), Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)], 2-Oxy-[1.1'-azonaphthalin]-disulfonsäure-(6.8) $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem α-Naphthylamin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Höchster Farbw., D. R. P. 36491; *Frdl.* **1**, 382). — Rubinrote braunrot reflektierende Krystalle mit 9 H_2O. 1 l Wasser löst bei 23° 209,6 g; die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Mineralsäuren vermindert (SISLEY, *Bl.* [3] **25**, 874; **27**, 909). 1 l Amylalkohol löst bei 23° 73,4 g; unlöslich in Äther (S., *Bl.* [3] **27**, 909). Verbindet sich mit je 2 Mol. basischer Farbstoffe wie Methylenblau, Fuchsin oder Safranin zu schwer löslichen Verbindungen (PELET-JOLIVET, *C. r.* **145**, 1182). — $Na_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7 H_2O$. Braunrote Krystalle (aus verd. Alkohol). 100 ccm Wasser von 23° lösen 5,57 g (S., *Bl.* [3] **25**, 875). Findet unter den Bezeichnungen Krystallponceau, Ponceau 6 R als Farbstoff Verwendung. — $CaC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7 H_2O$. Mikroskopische braungelbe Prismen. 100 ccm Wasser von 23° lösen 0,0431 g (S., *Bl.* [3] **25**, 875). — $BaC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7 H_2O$. Braunrote mikroskopische Nadeln (S., *Bl.* [3] **25**, 876). — $FeC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 7 H_2O$. Braunrote Nadeln (S., *Bl.* [3] **25**, 876). — Salz des Guanidins (Bd. III, S. 82) $2 CH_5N_3 + C_{20}H_{14}O_7N_2S_2 + H_2O$. Rote Nädelchen. Schmilzt nicht unterhalb 200°; unlöslich in Alkohol, Äther, schwer löslich kaltem, leicht in heißem Wasser (RADLBERGER, *M.* **29**, 940). — Salz des Dicyandiamidins (Bd. III, S. 89) (vgl. CARO, GROSSMANN, *Ch. Z.* **33**, 744). Braunrote Nädelchen. Schmilzt nicht unzersetzt; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (R.).

3. ***Azosulfonsäure-Derivat, von dem es unbestimmt ist, ob es vom 1- oder vom 2-Oxy-naphthalin abzuleiten ist.***

x-Oxy-[1.1'-azonaphthalin]-disulfonsäure-(5.5') $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2 = HO_3S\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(OH)\cdot SO_3H$. *B.* Man behandelt das Natriumsalz der [1.1'-Azoxynaphthalin]-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 2215) mit Schwefelsäure (WACKER, *A.* **321**, 68). — Blaugrüne Flocken. — $(NH_4)_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2$ (bei 110°). Goldglänzende Blättchen, trocken ein rotes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz von Alkalilauge intensiv rotviolett wird. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotstichigblauer Farbe. Färbt Wolle in schwach angesäuertem Bade orangerot.

2. Azoderivat einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung.

2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat bei 0—5°

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

(Höchster Farbw., D. R. P. 69095; *Frdl.* **3**, 589; vgl. HANTOWER, TÄUBER, *B.* **31**, 2158). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 859) (Hö. F., D. R. P. 77552; *Frdl.* **4**, 1067; HA., T.). — Natriumsalz. Braunrot. In Wasser gelbrot löslich; in konz. Schwefelsäure violettrot löslich (Hö. F., D. R. P. 69095). Findet unter der Bezeichnung Chromotrop 2 R als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz, Tab.* No. 40). — Salz des Guanidins (Bd. III, S. 82) $2CH_5N_3 + C_{16}H_{12}O_8N_2S_2$. Braunes Pulver, bisweilen Nädelchen (RADLBERGER, *M.* **29**, 946).

N. Azoderivat einer Oxo-sulfonsäure.

[Benzaldehyd-sulfonsäure-(2)]-⟨4 azo 4⟩-[benzaldehyd-sulfonsäure-(2)], Azobenzaldehyd-disulfonsäure $C_{14}H_{10}O_8N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den Stilbenfarbstoffen Mikadogoldgelb (Bd. XI, S. 91), Stilbengelb (S. 291), Curcumin S (Bd. XI, S. 90) und Mikadoorange (Bd. XI, S. 91) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, neben 4-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 324) (GREEN, CROSLAND, *Soc.* **89**, 1605, 1608, 1611, 1613). — $K_2C_{14}H_8O_8N_2S_2$. Krystalle. Scheint in zwei, in kaltem Wasser verschieden leicht löslichen Formen zu existieren. Verbindet sich mit primären Basen, z. B. Benzidin, zu Azomethinverbindungen. Liefert mit Phenylhydrazin ein rotbraunes Phenylhydrazon. Gibt in überschüssiger Natronlauge mit Zinkstaub eine lackmusblaue Lösung.

O. Azoderivate einer Sulfonsäure einer Carbonsäure.

[Benzoesäure-sulfonsäure-(4)]-⟨3 azo 4⟩-[1-oxy-naphthoesäure-(2)] $C_{18}H_{12}O_8N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 3-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 880) und kuppelt die Diazoverbindung mit 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 331) in alkal. Lösung (GRIESS, *B.* **11**, 2199). — Braune bronzeglänzende mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

[Benzoesäure-sulfonsäure-(4)]-⟨3 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{17}H_{12}O_{12}N_2S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 3-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 880) und trägt die Diazoverbindung in eine alkal. Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) ein (GRIESS, *B.* **14**, 2038). — Wird aus der heißen wäßr. Lösung durch Salzsäure in gelbroten Nadeln oder Prismen erhalten. Äußerst leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Ba_3(C_{17}H_9O_{12}N_2S_3)_2 + 3H_2O$. Wird aus einer mit Salzsäure versetzten wäßrigen Lösung der Säure durch Bariumchlorid als schleimige Masse erhalten, die sich beim Kochen in gelbe, in heißem Wasser sehr schwer lösliche Nadeln umwandelt. — $Ba_2C_{17}H_8O_{12}N_2S_3 + 5H_2O$. Fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid als körnig-krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus.

P. Azoderivate der Amine, Amino-azo-Verbindungen.

Zur Konstitutionsauffassung der (rein aromatischen) Aminoazoverbindungen (Frage der Desmotropie mit Chinonimid-hydrazonen) vgl. GOLDSCHMIDT, LÖW-BEER, *B.* **38**, 1098, 1107; BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 105, 107; *C.* **1905** I, 1102; VORLÄNDER, WOLFERTS, *B.* **56** [1923], 1229.

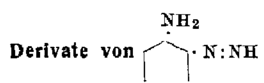
Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

1. Azoderivate der Monoamine.

a) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Azoderivate des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 59).

Derivate von



2-Benzolazo-anilin, 2-Amino-azobenzol, o-Amino-azobenzol $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben 4-Amino-azobenzol, wenn man Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 40° erwärmt (F. H. WITT, *B.* **46** [1913], 2557; vgl. GATTERMANN, WICHMANN, *B.* **21**, 1636). Entsteht auch durch Kondensation von N-Benzoyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 20) mit Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und Verseifung des entstandenen Benzoylderivates durch Kochen mit Natriumäthylat (F. H. WITT, *B.* **45** [1912], 2382). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). F: 59° (F. H. WITT, *B.* **45**, 2382). Sehr leicht löslich in organischen Mitteln (F. H. WITT, *B.* **46**, 2558). Läßt sich leicht zu 2-Phenyl-benztriazol $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}>N \cdot C_6H_5$ oxydieren (F. H. WITT, *B.* **45**, 2383; vgl. GA., WICH.). — Salze: F. H. WITT, *B.* **45**, 2383. $C_{12}H_{11}N_3 + HCl$. Ledergelbe Nadeln, in Lösung rotbraun. — $C_{12}H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Hellgrüne metallglänzende Nadeln, in Lösung braunrot.

[N-Benzolsulfonyl-N-methyl-anilin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert N-Benzolsulfonyl-N-methyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 25) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, macht ammoniakalisch und gießt in eine alkal. Lösung von β-Naphthol (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 86). — Rote Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). F: 191°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung.

α-[2-Amino-benzolazo]-acetessigsäure $C_{10}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[2-amino-phenylhydrazono]-buttersäure $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N{:}C(CO_2H) \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 651.

Anilin-⟨2 azo 2⟩-anilin, 2.2′-Diamino-azobenzol, o.o′-Azoanilin $C_{12}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 7) in äther. Lösung mit Bleidioxyd und erwärmt die erhaltene Lösung, in welcher o-Chinondiimid enthalten ist (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **38**, 2349). Das Diacetat entsteht neben anderen Produkten, wenn man 2-Nitro-acetanilid (Bd. XII, S. 691) in einem Gemisch von Alkohol, Wasser und Essigester in Gegenwart von Natriumacetat elektrochemisch in der Kälte reduziert; man verseift das Diacetat durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (BRAND, STOHR, *B.* **39**, 4061). Das Diacetat wird ferner in geringer Menge erhalten, wenn man 2-Nitro-acetanilid in Eisessig durch allmähliches Zugeben von Zinkstaub unter heftigem Umrühren und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung reduziert (NIEMENTOWSKI, *B.* **39**, 742; *C.* **1906** II, 511). — Metallisch glänzende rote Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 134°; sehr leicht löslich in Äther und Aceton, leicht in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Benzol, sehr wenig löslich in Wasser. Die verdünnten Lösungen sind gelb (W., PF.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb mit grünlichem Stich (W., PF.). — Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht o-Phenylendiamin (W., PF.). — $C_{12}H_{12}N_4 + 2H_2SO_4$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe (W., PF.).

Acetanilid-⟨2 azo 2⟩-acetanilid, 2.2′-Bis-acetamino-azobenzol, o.o′-Azoacetanilid $C_{16}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2′-Diamino-azobenzol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (WILLSTÄTTER, PFANNENSTIEL, *B.* **38**, 2351). Weitere Bildungen s. in dem vorhergehenden Artikel. — Orangegelbe Prismen. F: 271° (W., PF.; BRAND, STOHR, *B.* **39**, 4062), 270° (NIEMENTOWSKI, *B.* **39**, 743; *C.* **1906** II, 511). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (W., PF.). — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht 2.2′-Diamino-azobenzol (B., ST.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Brom-acetanilid]-⟨2 azo 2⟩-[4-brom-acetanilid], 5.5'-Dibrom-2.2'-bis-acetamino-azobenzol $C_{16}H_{14}O_2N_4Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer heißen alkoholischen Lösung von 4-Brom-2-nitro-acetanilid (Bd. XII, S. 737) mit platiniertem Zinkpulver und Ammoniak (MATTHIESSEN, MIXTER, *Am.* **8**, 347). — Hellrot. F: 280—282°. Unlöslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Derivate von NH_2 · C_6H_4 · N:NH

3-Benzolazo-anilin, 3-Amino-azobenzol, m-Amino-azobenzol $C_{12}H_{11}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 5 g 3-Acetamino-azobenzol (s. u.) mit 40 ccm 45%iger Natronlauge (MILLS, *Soc.* **67**, 928). — Orangefarbene seideglänzende Nadeln (aus Petroläther). F: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol.

3-Benzolazo-N-acetyl-anilin, 3-Benzolazo-acetanilid, 3-Acetamino-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen einer auf 5° abgekühlten Lösung von 8 Tln. N-Acetyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 45) in 10 Tln. Eisessig und 40 Tln. Alkohol mit einer auf 5° abgekühlten Lösung von 6 Tln. Nitrosobenzol in 10 Tln. Eisessig und 40 Tln. Alkohol; man gießt nach 2 Stdn. auf Eis und neutralisiert mit Soda (MILLS, *Soc.* **67**, 927). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Zerfällt beim Kochen mit Eisenpulver und Essigsäure in Anilin und N-Acetyl-m-phenylendiamin. Durch Verseifung mit Natronlauge entsteht 3-Amino-azobenzol.

Anilin-⟨3 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-3-amino-azobenzol $C_{12}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Kochen von 4'-Oxy-3-acetamino-azobenzol (s. u.) mit 10—12 Tln. 25%iger Salzsäure (WALLACH, SCHULZE, *B.* **15**, 3021). — Braungelbe Schuppen. F: 168°. Verbindet sich mit Säuren.

Acetanilid-⟨3 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-3-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem N-Acetyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 45) und Phenol in alkal. Lösung (WALLACH, SCHULZE, *B.* **15**, 3021). — Ziegelrot. Schmilzt nach vorherigem Sintern gegen 280°.

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 52) durch Diazotieren und Kuppeln des erhaltenen Diazoniumchlorids mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 83). — Rote metallisch glänzende Krystalle. F: 218°.

[N-p-Toluolsulfonyl-anilin]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem N-p-Toluolsulfonyl-m-phenylendiamin und β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 1293). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig). F: 218,5—219,5°.

[N-Benzolsulfonyl-N-methyl-anilin]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem N-Benzolsulfonyl-N-methyl-m-phenylendiamin und β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 87). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 129—131°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

N-[3-Amino-phenyl]-N'-guanyl-C-phenyl-formazan, N-[3-Amino-phenyl]-N'-guanyl-formazylbenzol, IIm-Amino-guanazylbenzol[1]) $C_{14}H_{15}N_7 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N}{H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot N} > C \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-[3-Nitro-phenyl]-N'-guanyl-C-phenyl-formazan (S. 53) durch Eintragen in eine Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure; man macht alkalisch und schüttelt mit Äther aus (WEDEKIND, *B.* **30**, 447). — Braungelbe Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 193°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 6.

Benzoesäure-⟨3 azo 3⟩-anilin, 3′-Amino-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-anilin und 3-Nitro-benzoesäure, gelöst in Methylalkohol, durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Natronlauge, neben m.m′-Azobenzoesäure (S. 233) (LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 461). — Rötlichgelbe Nädelchen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

Anilin-⟨3 azo 5⟩-salicylsäure, 4-Oxy-3′-amino-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 247) durch Reduktion (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137594; *Frdl.* **7**, 407). — Verwendung zur Darstellung brauner beizenziehender Disazofarbstoffe: B. A. S. F.

Anilin-⟨3 azo 3⟩-anilin, 3.3′-Diamino-azobenzol, m.m′-Azo-anilin $C_{12}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3.3′-Diamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216) bei der Reduktion von 3-Nitro-anilin durch alkal. Zinnoxydullösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 413). Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-anilin in $70^0/_0$igem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (ELBS, KOPP, *Z. El. Ch.* **5**, 110; ELBS, KIRSCH, *J. pr.* [2] **67**, 265; LÖB, *Z. El. Ch.* **5**, 459). Aus 3.3′-Diamino-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 651) beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100^0 (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 565). Durch Eintragen von Zinkstaub in die verdünnte alkoholische, mit Kalilauge versetzte Lösung von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 247) in der Wärme neben 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) (GEBEK, *A.* **251**, 192; NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2938). Man kuppelt diazotiertes 3-Nitro-anilin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) und reduziert die hierbei entstandene Azoverbindung mit Glykose, Zink, Zinn oder Formaldehyd in alkalischer Lösung (POIRRIER, D. R. P. 62352; *Frdl.* **3**, 730; BUCHNER, *J. pr.* [2] **80**, 363). Man erwärmt eine Lösung von 3.3′-Diamino-azoxybenzol in wenig Alkohol mit der gleichen Menge Natriumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser, und der doppelten Menge Zinkstaub auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung und läßt auf die von dem überschüssigen Zink abfiltrierte Lösung Luftsauerstoff einwirken (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 10). — *Darst.* Man versetzt eine heiße Lösung von 50 g 3-Nitro-anilin in 1 l Wasser allmählich mit 50 g Zinkstaub und 300 ccm Natronlauge (38^0 Bé), kocht bis zum Verschwinden des Nitroanilins (etwa 2 Stunden) und filtriert nach dem Erkalten; man bringt den aus 3.3′-Diamino-azoxybenzol, Zink und Zinkoxyd bestehenden Rückstand in eine nicht zu große Menge Alkohol, versetzt mit Kali und 15 g Zink und kocht, bis die Lösung fast farblos geworden ist; man filtriert, laugt den Rückstand mit viel Alkohol aus und fällt die stark eingedampfte Lösung mit Wasser; den Niederschlag krystallisiert man aus Alkohol um; die ausgeschiedenen Krystalle behandelt man zur Entfernung geringer Mengen Diamino-azoxybenzol mit konz. Schwefelsäure, wodurch das Diamino-azoxybenzol in Oxy-diamino-azobenzol umgewandelt wird; man gießt in Wasser, entzieht dem ausgeschiedenen Krystallbrei das Oxy-diamino-azobenzol durch Behandeln mit Natronlauge und krystallisiert das verbleibende 3.3′-Diamino-azobenzol wiederholt aus verd. Alkohol um (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2934, 2938; vgl. BUCHNER, *J. pr.* [2] **80**, 363). — Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154—156^0 (N., F.), 156^0 (EL., KI.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, ziemlich in Alkohol und Benzol (N., F.). — Wird von heißer konzentrierter Schwefelsäure nicht verändert (N., F.; vgl. BU.). Läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Verkochen mit verd. Schwefelsäure 3.3′-Dioxy-azobenzol (S. 95) (ELBS, KIRSCH, *J. pr.* [2] **67**, 266). Einw. von Ammoniak auf diazotiertes 3.3′-Diamino-azobenzol: BUCHNER, *J. pr.* [2] **80**, 363. Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4228; **36**, 3011; vgl. v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** II, 162. — $C_{12}H_{12}N_4 + 2\,HBr$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (N., F., *B.* **30**, 2939). — Oxalat $C_{12}H_{12}N_4 + C_2H_2O_4$ (über konz. Schwefelsäure getrocknet). Ockerfarbene Schuppen. Verkohlt bei 205—210^0; schwer löslich in kochendem Wasser (M., A., *Soc.* **69**, 12).

[N-Methyl-anilin]-⟨3 azo 3⟩-[N-methyl-anilin], 3.3′-Bis-methylamino-azobenzol, m.m′-Azomethylanilin $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrochemische Reduktion von N-Methyl-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 700) in heißer wäßrig-alkoh.-alkalischer Lösung (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 330). — Rote Warzen (aus Benzol + Petroläther). F: 108^0.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨3 azo 3⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3.3′-Bis-dimethylamino-azobenzol, m.m′-Azodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin in siedendem Alkohol mit Zinkpulver und Natronlauge (LAUTH, *Bl.* [3] **7**, 470). Durch elektrolytische Reduktion von N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin in $75^0/_0$igem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 328). — *Darst.* Man gibt zu einer warmen alkoholischen Lösung von 100 g N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin abwechselnd in kleinen Mengen 125 g Zinkstaub und ca. 50 ccm Natronlauge (38^0 Bé); man erhitzt dann

auf dem Wasserbade, bis die anfangs rote Lösung schwach gelb geworden ist, und filtriert heiß; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten — infolge Oxydation der in der Lösung enthaltenen Hydrazoverbindung durch den Luftsauerstoff — das rote 3.3'-Bis-dimethylamino-azobenzol aus (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2936). — Krystallisiert aus Benzol in roten Prismen, die 1 Mol. Benzol enthalten (BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4228 Anm. 1). Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 118° (L.; N., F.). Löslich in 15 Tln. kochendem Alkohol (L.); ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (N., F.). — Gibt beim Kochen in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam 3.3'-Bis-dimethylamino-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 651) (N., F.). Beim Behandeln von 3.3'-Bis-dimethylamino-azobenzol in heißer alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure wird 2.2'-Bis-dimethylamino-benzidin (Bd. XIII, S. 339) (N., F.) neben N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40) (L.) erhalten. — Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4228; **36**, 3011. — Salze: NOELTING, FOURNEAUX. $C_{16}H_{20}N_4 + 2HCl + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen. — $C_{16}H_{20}N_4 + 2H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $C_{16}H_{20}N_4 + 2C_2H_2O_4$. Orangefarbene Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{20}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver. Fast unlöslich in siedendem Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_4 + 4HCN + Fe(CN)_2$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag.

Bis-hydroxymethylat $C_{18}H_{28}O_2N_4 = (CH_3)_3N(OH)\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 3.3'-Bis-dimethylamino-azobenzol (S. 305) und Methyljodid beim Erhitzen im Bombenrohr auf 100° (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2939) oder bei mehrstündigem Kochen der methylalkoholischen Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 88557; *Frdl.* **4**, 69). — Chlorid. Nadeln. Schmilzt bei ca. 200° unter Zersetzung. Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin-chlormethylat (Bd. XIII, S. 40) (H. F.). — Jodid $C_{18}H_{26}N_4I_2$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). F: 225° (H. F.), 230° (Zers.) (N., F.). Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol (N., F.).

Anilin-⟨3 azo 3⟩-[2'.4'-dinitro-diphenylamin], [2'.4'-Dinitro-diphenylamin]-⟨3 azo 3⟩-anilin, 3-Amino-3'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol $C_{18}H_{14}O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringen Mengen 3.3'-Bis-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol (s. u.) beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3.3'-Diamino-azobenzol mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol bei Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (BRAND, *B.* **40**, 3337). — Rotglänzende Nadeln (aus Essigester). F: 187—188°. Fast unlöslich in Alkohol, leichter löslich in heißem Essigester, Aceton und Benzol. Löslich in alkoh. Alkalilauge mit dunkelroter Farbe. — Wird beim Erwärmen in alkoh. Suspension mit Natriumhydrosulfid-Lösung auf 60—70° zu 3-Amino-3'-[4-nitro-2-amino-anilino]-azobenzol (S. 307) reduziert.

[2'.4'-Dinitro-diphenylamin]-⟨3 azo 3⟩-[2'.4'-dinitro-diphenylamin], 3.3'-Bis-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol $C_{24}H_{16}O_8N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-3'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol (s. o.) durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitrobenzol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat bei ca. 180° (BRAND, *B.* **40**, 3338). Eine weitere Bildung s. im vorhergehenden Artikel. — Goldgelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 285°. Löslich in heißem Pyridin und Benzoesäureäthylester, sonst fast unlöslich.

[2'.4'-Dinitro-diphenylamin]-⟨3 azo 3⟩-acetanilid, Acetanilid-⟨3 azo 3⟩-[2'.4'-dinitro-diphenylamin], 3-[2.4-Dinitro-anilino]-3'-acetamino-azobenzol $C_{20}H_{16}O_5N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3-Amino-3'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol (s. o.) mit Eisessig (BRAND, *B.* **40**, 3338). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 233°. Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Acetanilid-⟨3 azo 3⟩-acetanilid, 3.3'-Bis-acetamino-azobenzol, m.m'-Azoacetanilid $C_{16}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3.3'-Diamino-azobenzol (S. 305) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf 100° (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 11). — Orangefarbene Nädelchen (aus Anilin). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 272°.

[N-Benzoyl-anilin]-⟨3 azo 3⟩-[N-benzoyl-anilin], 3.3'-Bis-benzamino-azobenzol $C_{26}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Diamino-azobenzol mit Benzoylchlorid und Natronlauge (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 12). — Strohgelbe Nadeln (aus Anilin). F: 284—285°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Anilin-⟨3 azo 3'⟩-[4-nitro-2-amino-diphenyl-amin], [4-Nitro-2-amino-diphenylamin]-⟨3' azo 3⟩-anilin, 3-Amino-3'-[4-nitro-2-amino-anilino]-azo-benzol $C_{18}H_{16}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von in Alkohol suspendiertem 3-Amino-3'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol (S. 306) mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumhydrosulfid-Lösung bei 60—70° (BRAND, *B.* **40**, 3339). — Hellrote Nadeln (aus mäßig verdünntem Alkohol). F: 176—177°. Mäßig löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol. Gibt mit Mineralsäuren gelbe Salze, die beim Stehen oder Kochen ihrer Lösungen unter Bildung der Base zersetzt werden. — Geht beim Kochen mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid in das Acetamino-benzolazophenyl-nitro-methyl-benzimidazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3474) über.

[2.4.6-Tribrom-anilin]-⟨3 azo 3⟩-[2.4.6-tribrom-anilin], 2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-3.3'-diamino-azobenzol $C_{12}H_6N_4Br_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Bromierung von 3.3'-Diamino-azobenzol in Eisessig mit Kaliumbromat und Salzsäure (BUCHNER, *J. pr.* [2] **80**, 364). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 185—187°.

Derivate von NH_2-C6H4-N:NH

4-Benzolazo-anilin, 4-Amino-azobenzol, p-Amino-azobenzol $C_{12}H_{11}N_3$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in Anilin neben 4-Brom-anilin und anderen Produkten (KEKULÉ, *Z.* **1866**, 688). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf eine mäßig erwärmte alkoholische Anilinlösung (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 132; vgl. MÈNE, *C. r.* **52**, 311; *J.* **1861**, 496; KEKULÉ, *Z.* **1866**, 691). Wärmetönung bei der Bildung aus Anilin und Natriumnitrit in essigsaurer Lösung: ŚWIĘTOSŁAWSKI, Ж. **41**, 925; *C.* **1909 II**, 2144. Entsteht neben anderen Produkten, wenn man ein Gemisch von 3 Tln. zinnsaurem Natrium und 1 Tl. Anilinnitrat mit 10 Tln. Wasser auf 100° erwärmt und dann Natronlauge hinzufügt (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 134; vgl. SCHIFF, *A.* **127**, 346). Aus Benzoldiazoniumpikrat (Syst. No. 2193) und Anilin in Benzol (SILBERRAD, ROTTER, *Soc.* **89**, 169). Entsteht neben N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) durch 7-stdg. Erwärmen von gleichen Gewichtsteilen N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin (p-Chinon-benzolsulfonylimid-diazid; Syst. No. 2203) und salzsaurem Anilin mit überschüssigem Anilin auf 45° (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1513). Aus Benzoldiazodimethylamid (Syst. No. 2228) und salzsaurem Anilin in Alkohol (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 151). Aus Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) bei 12 bis 15-stdg. Stehen mit der einem Mol.-Gew. HCl entsprechenden Menge kalter verdünnter Salzsäure, neben Phenol und teerigen Produkten (FRISWELL, GREEN, *Soc.* **47**, 920). Entsteht aus Diazoaminobenzol auch bei der Einw. von Salpetersäure oder Essigsäure (FR., GR., *Soc.* **47**, 920). Entsteht ferner aus Diazoaminobenzol in alkoh. Lösung bei der Einw. von salzsauren Salzen wie Zinkchlorid, Calciumchlorid (FR., GR., *Soc.* **47**, 921), salzsaurem Anilin (KEKULÉ, *Z.* **1866**, 691; FR., GR., *Soc.* **47**, 921). Aus Diazoaminobenzol durch salzsaures Anilin in Anilinlösung (WITT, THOMAS, *Soc.* **43**, 113). Über den Mechanismus der Bildung von 4-Amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol vgl. KEKULÉ, *Z.* **1866**, 691; FRISWELL, GREEN, *Soc.* **47**, 921; GOLDSCHMIDT, *B.* **24**, 2317; GOLD., BARDACH, *B.* **25**, 1347; GOLD., REINDERS, *B.* **29**, 1369, 1899; GOLD., SALCHER, *Ph. Ch.* **29**, 89; GOLD., *A.* **351**, 108; K. H. MEYER, *B.* **54** [1921], 2267; GOLD., JOHNSEN, OVERWIEN, *Ph. Ch.* **110** [1924], 251; ROSENHAUER, UNGER, *B.* **61** [1928], 392; YOKOJIMA, *C.* **1928 I**, 2248; ROS., *B.* **63** [1930], 1056; **64** [1931], 1438; EARL, *B.* **63** [1930], 1666. Neben anderen Produkten aus 4-Nitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) durch salzsaures Anilin in Anilin bei 60° (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3015). Aus 4-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) durch salzsaures Anilin in Anilin bei 60° (NOE., BI., *B.* **20**, 3007). Durch Erwärmen von Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 2236) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 45—50° (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 274). Wird neben 4.4'-Diamino-azobenzol (S. 334) erhalten, wenn man 4-Acetamino-diazoaminobenzol (Syst. No. 2238) mit Anilin und salzsaurem Anilin erwärmt und das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure kocht (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3491). Durch 24-stdg. Einw. von Anilin und salzsaurem Anilin auf 4-Benzoldiazoamino-azobenzol $C_6H_5\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2238) oder auf Bis-benzoldiazo-anilin $(C_6H_5\cdot N:N)_2N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2251) bei 40° (VIGNON, *C. r.* **140**, 92; *Bl.* [3] **33**, 230). Durch Reduktion von 4-Nitro-azobenzol (S. 54) mit Schwefelammonium (SCHMIDT, *B.* **5**, 480).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Darst. Man löst 1 Mol.-Gew. salzsaures Anilin in 5—6 Mol.-Gew. Anilin, versetzt die auf 30—40° gehaltene Lösung mit der konz. Lösung von etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, läßt das Gemisch 1—2 Stdn. bei 40° und dann noch 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen; hierauf versetzt man mit einer zur Bindung des 4-Amino-azobenzols und des überschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsäure; die nicht über 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten das salzsaure Aminoazobenzol ab (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1954). Man erhitzt ein Gemisch von 10 g Diazoaminobenzol mit 5 g salzsaurem Anilin und 25 g Anilin eine Stunde auf etwa 45°; hierauf versetzt man mit Wasser und fügt solange verd. Essigsäure hinzu, bis alles Anilin gelöst und der Rückstand vollkommen fest geworden ist; dieser wird abfiltriert, mit viel Wasser erhitzt und so lange allmählich mit Salzsäure versetzt, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist; aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Stehen salzsaures 4-Amino-azobenzol in stahlblauen Krystallen aus; man erwärmt das salzsaure Salz mit verd. Ammoniak, filtriert die freie Base ab, löst unter Erwärmen in Alkohol und fügt warmes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Auflage [Leipzig 1914], S. 248).

Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in feinen gelben Krystallen, die das Benzol beim Trocknen verlieren (WITT, THOMAS, *Soc.* **43**, 114). Scheidet sich aus Alkohol, unter Luftzutritt umkrystallisiert, in orangegelben blauschimmernden Nadeln aus (WITT, TH.); krystallisiert bei Luftabschluß aus Alkohol ohne blauen Oberflächenschimmer (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1177). Monoklin (LEHMANN, *Z. Kr.* **6**, 581; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 43). F: 125—126° (WITT, TH.), 126° (SILBERRAD, ROTTER; MEHNER), 130° (MA., GR.). Über das Auftreten zweier krystallinisch-fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1419. Siedet unzersetzt oberhalb 360° (MA., GR.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in Äther und heißem Alkohol (MA., GR.), löslich in heißem Benzol (WITT, TH.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 713. Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1818; vgl. auch HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1176. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1581,6 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 305). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $9{,}5 \times 10^{-12}$ (bestimmt durch den aus der Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelten Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (FARMER, WARTH, *Soc.* **85**, 1726). 4-Amino-azobenzol bildet mit Säuren zwei Reihen von chromoisomeren Salzen, helle (gelbe bis rote) und dunkle (blaue bis violette) (THIELE, *B.* **36**, 3965; HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1171; HA., *B.* **42**, 2130). Zur Frage der Konstitution der chromoisomeren Formen vgl. HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1174; HA., *B.* **42**, 2129; **46** [1913], 1537; **52** [1919], 520; KEHRMANN, HEMPEL, *B.* **50** [1917], 863; VORLÄNDER, WOLFERTS, *B.* **56** [1923], 1229; HA., VOIGT, *B.* **62** [1929], 968; HA., BURAWOY, *B.* **63** [1930], 1760. Alle Salze des 4-Amino-azobenzols werden durch Wasser zerlegt (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 135). Beim Leiten von trocknem Chlorwasserstoff über 4-Amino-azobenzol bei 22° bis 23° entsteht die Verbindung $C_{12}H_{11}N_3 + 2HCl$ (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4380). Addition von Halogenwasserstoffsäuren bei tiefen Temperaturen: VORLÄNDER, TUBANDT, *B.* **37**, 1648. Die Lösung von 4-Amino-azobenzol in konz. Schwefelsäure ist gelb (HANTZSCH, *B.* **42**, 2130).

4-Amino-azobenzol reduziert alkoholisch-ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *C.* **1903** I, 72). Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 136). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure erfolgt Spaltung in Anilin und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (MA., GR.). Diese entstehen auch bei längerem Kochen von 4-Amino-azobenzol mit 10 Tln. Salzsäure (D: 1,12), daneben entstehen Ammoniak und chlorierte Hydrochinone (WALLACH, KÖLLIKER, *B.* **17**, 396). 4-Amino-azobenzol wird auch beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Xylol unter Bildung von p-Phenylendiamin gespalten (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 142; **53**, 465). Behandelt man salzsaures 4-Amino-azobenzol mit wäßriger schwefliger Säure und Zinkstaub und kocht dann mit verd. Schwefelsäure, so wird 4.4'-Diamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 110) gebildet (BARBIER, SISLEY, *Bl.* [3] **33**, 1233). 4-Amino-azobenzol gibt mit 4 At.-Gew. Brom in Eisessig in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol (S. 340) (HEWITT, WALKER, *Soc.* **91**, 1139; HEWITT, *B.* **41**, 1988); dieses entsteht auch bei der Einw. einer alkoh. Bromlösung auf 4-Amino-azobenzol (BERJU, *B.* **17**, 1403). Mit überschüssigem Brom liefert 4-Amino-azobenzol in Eisessig bei Abwesenheit von Natriumacetat neben 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol geringe Mengen eines Tribrom-4-amino-azobenzols (S. 311) (HANTZSCH, *B.* **41**, 2435). Bei der Sulfurierung von 4-Amino-azobenzol mit rauchender Schwefelsäure von ca. 25% Anhydridgehalt werden bei 30—35° 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) und 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (S. 408), bei 70° neben dieser Disulfonsäure 4-Amino-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4') (S. 413) erhalten (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 691; vgl. GRAESSLER, D. R. P. 4186; *Frdl.* **1**, 439; EGER, *B.* **22**, 849; JUNGHAHN, NEUMANN, *B.* **33**, 1366). Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit Thionylchlorid in Benzol entsteht 4-Thionylamino-azobenzol (S. 320) (MICHAELIS, *A.* **274**, 251). 4-Amino-azobenzol läßt sich in alkoh. Lösung durch salpetrige Säure diazotieren (KEKULÉ, *Z.* **1866**, 692).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Amino-azobenzol gibt mit Methyljodid bei 50° 4-Methylamino-azobenzol (S. 311) (Berju, *B.* **17**, 1401), mit Äthyljodid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 4-Äthylamino-azobenzol (S. 314) (Martius, Griess, *Z.* **1866**, 135). Bei der Reaktion zwischen 4-Amino-azobenzol und Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in Eisessig bei 70—80° entsteht 1.4-Bis-benzolazo-benzol (S. 86) (Mills, *Soc.* **67**, 928; Bamberger, *B.* **29**, 103). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit Nitrobenzol unter Zusatz von Eisenfeile und konz. Salzsäure entsteht salzsaures Phenosafranin $C_{18}H_{15}N_4Cl$ (Syst. No. 3745) (Barbier, Vignon, *Bl.* [2] **48**, 772). 4-Amino-azobenzol liefert beim Erhitzen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf 130° 4-[2.4-Dinitro-anilino]-azobenzol (S. 314) (v. Walther, Lehmann, *J. pr.* [2] **69**, 43). Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit Phenol oder β-Naphthol in Eisessig entstehen indulinartige Farbstoffe (Wallach, *B.* **15**, 2830 Anm.). Zur Überführung von 4-Amino-azobenzol durch Erhitzen mit Phenolen in indulinartige Farbstoffe vgl. auch Geigy & Co., D. R. P. 18360; *Frdl.* **1**, 291. Beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure entstehen Chinolin (Syst. No. 3077) und p-Phenanthrolin (Pseudophenanthrolin, s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3487) (Lellmann, Lippert, *B.* **24**, 2623). 4-Amino-azobenzol liefert mit Chloral in wenig Alkohol auf dem Wasserbade Chloral-aminoazobenzol (S. 315) (Betti, *G.* **28** I, 241). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit Aceton auf 150—160° wird neben anderen Produkten eine Base $C_{17}H_{15}N_3$ (S. 311) gebildet (Engler, Schestopal, *B.* **20**, 480). Beim Vermischen von 4-Amino-azobenzol mit Benzaldehyd entsteht 4-Benzalamino-azobenzol (S. 315) (Berju, *B.* **17**, 1403). Durch Kochen von 4-Amino-azobenzol mit Ameisensäureäthylester entsteht 4-Formamino-azobenzol (S. 316) (Betti, *G.* **28** I, 244). 4-Amino-azobenzol gibt beim Kochen mit Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) (Walther, *J. pr.* [2] **53**, 476) sowie beim Erwärmen mit salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) in Benzol auf dem Wasserbade (Dains, *B.* **35**, 2502) N.N'-Bis-[4-benzolazo-phenyl]-formamidin (S. 316). Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit Eisessig färbt sich die ursprünlich rotbraune Lösung tief blauviolett, indem Ammoniak austritt und ein indulinartiger Farbstoff gebildet wird (Wallach, *B.* **15**, 2829 Anm.). 4-Amino-azobenzol gibt mit Essigsäureanhydrid (G. Schultz, *B.* **17**, 463) oder mit Thioessigsäure (Pawlewski, *B.* **35**, 113) 4-Acetamino-azobenzol (S. 316). Läßt sich durch Benzoylchlorid (Chattaway, *Soc.* **81**, 983) in alkoh. Lösung (Wieleżyński, *B.* **35**, 1432) in 4-Benzamino-azobenzol (S. 317) überführen. Beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit 2-chlor-benzoesauren Salzen in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen im Druckgefäß auf 120° entsteht 4'-Benzolazo-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 318) (Höchster Farbw., D. R. P. 146950; *C.* **1903** II, 1401). Beim Versetzen einer Lösung von 4-Amino-azobenzol in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Phosgen in Benzol entsteht Carbonyl-bis-[4-amino-azobenzol] (S. 317) (Berju, *B.* **17**, 1404). 4-Amino-azobenzol liefert in Benzol mit Phenylisocyanat 4-[ω-Phenyl-ureido]-azobenzol (S. 317) (Goldschmidt, Rosell, *B.* **23**, 500). Beim Kochen von 4-Amino-azobenzol mit Phenylsenföl in Alkohol entstehen 4-[ω-Phenyl-thioureido]-azobenzol (S. 318) und Thiocarbonyl-bis-[4-amino-azobenzol] (S. 318) (Berju, *B.* **17**, 1405). Durch Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Benzaldehydcyanhydrin und Alkohol entsteht 4-[α-Cyan-benzylamino]-azobenzol (S. 319) (Sachs, Goldmann, *B.* **35**, 3349). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-azobenzol mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Benzol auf dem Wasserbade wird 4-Benzolsulfamino-azobenzol (S. 320) erhalten (Hinsberg, *A.* **272**, 230). Beim Verschmelzen von 4-Amino-azobenzol bezw. seinem salzsauren Salz mit Anilin und salzsaurem Anilin wurde das Auftreten folgender Verbindungen nachgewiesen: p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (Witt, Thomas, *Soc.* **43**, 116; W., *B.* **20**, 1539), 4.4'-Diamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 110) (O. Fischer, Hepp, *C.* **1902** II, 903), Azophenin (Bd. XIV, S. 140) (W., Th., *Soc.* **43**, 115; W., *B.* **20**, 1539), 2.7-Diamino-3-anilino-phenazinchlorphenylat-(9) (salzsaures Anilinophenosafranin; Syst. No. 3766) (O. Fi., He., *C.* **1902** II, 902; vgl. *B.* **23**, 838; *A.* **262**, 254; **272**, 312; Jaubert, *B.* **28**, 1584; Barbier, Sisley, *Bl.* [3] **35**, 1279; *A. ch.* [8] **13**, 126), 7-Amino-2.3-dianilino-phenazin-chlorphenylat-(9) (salzsaures Anilinophenylphenosafranin, Anilinomauvein; Syst. No. 3766) (Höchster Farbw., D. R. P. 50534; 54657; *Frdl.* **2**, 195, 200; O. Fi., He., *A.* **262**, 256; *C.* **1902** II, 903; zur Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **28**, 2289; **29**, 368, 370; **33**, 1499), 2.3.7-Trianilino-phenazin-chlorphenylat-(9) (salzsaures Anilinodiphenylsafranin, Phenylanilinomauvein, Indulin 3 B; Syst. No. 3766) (W., Th., *Soc.* **43**, 116; W., *B.* **20**, 1539; O. Fi., He., *C.* **1902** II, 903; zur Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **29**, 371; Kehrmann, Kloppenstein, *B.* **56** [1923], 2396), 2.3.6.7-Tetraanilino-phenazin-chlorphenylat-(9) (Indulin 6 B, Syst. No. 3767) (W., Th., D. R. P. 17340; *Frdl.* **1**, 291; W., Th., *Soc.* **43**, 117; W., *B.* **20**, 1539; O. Fi., He., *B.* **29**, 370; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. O. Fi., He., *B.* **29**, 371; Ke., Kl., *B.* **56** [1923], 2395; Ke., Stanoyévitch, *Helv. chim. Acta* **8** [1925], 691), Diphenylfluorindin (Syst. No. 4030) (s. nebenstehende Formel) (O. Fi., He., *C.* **1902** II, 903). Erhitzt man salzsaures 4-Amino-azobenzol mit salzsaurem Anilin und Anilinwasser unter Druck

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

auf 160—170°, so erhält man 2-Amino-phenazin-chlorphenylat-(9) (salzsaures Aposafranin; Syst. No. 3719) (BARBIER, SISLEY, *Bl.* [4] 1, 470; *A. ch.* [8] **13**, 136) und 2.3-Dianilino-phenazin-chlorphenylat-(9) (salzsaures Anilinophenylaposafranin; Syst. No. 3745) (BARBIER, SISLEY, *Bl.* [4] 1, 471; *A. ch.* [8] **13**, 137; zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **28**, 2288; **29**, 368; KEHRMANN, KLOPFENSTEIN, *B.* **56** [1923], 2395). HOFMANN, GEYGER, *B.* **5**, 473, erhielten beim 4—5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Amino-azobenzol und 1 Tl. salzsaurem Anilin mit 2 Tln. Alkohol im Bombenrohr auf 160° Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$ (S. 311); vgl. dazu WITT, THOMAS, *Soc.* **43**, 112; NIETZKI, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl. [Berlin 1901], S. 245. Über die Bildung wasserlöslicher Induline durch Verschmelzen von Salzen des 4-Amino-azobenzols mit aromatischen Aminen vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 47848; *Frdl.* **2**, 212; DAHL & Co., D. R. P. 60426, 62974; *Frdl.* **3**, 309, 311. Beim Kochen von 4-Amino-azobenzol mit salzsaurem o-Phenylendiamin in 75°/₀iger Essigsäure bildet sich 2.3-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 2788). Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in essigsaurer Lösung bildet sich Triphendioxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4633) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 2789). Darstellung von schwarzen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen durch Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit p-Amino-phenolen und Schwefel: GEIGY & Co., D. R. P. 122826; *C.* **1901** II, 448. 4-Amino-azobenzol liefert beim Erhitzen mit 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol 4-Benzolazo-N-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-anilin (S. 319) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **34**, 884). Beim Kochen von 4-Amino-azobenzol mit 4-Amino-benzaldehyd in Eisessig entsteht [4-Amino-benzal]-bis-[4-amino-azobenzol] (S. 319) (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 115). Aus 4-Amino-azobenzol, Pyridin und Bromcyan entsteht in alkoholisch-essigsaurer Lösung das bromwasserstoffsaure Salz des Glutacondialdehyd-bis-[4-benzolazo-anils] (S. 315) (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 132; vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] **70**, 20, 52; ZINCKE, HEUSER, MÖLLER, *A.* **333**, 340).

Verhalten von 4-Amino-azobenzol zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4225; **36**, 3012; vgl. dagegen v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** II, 162; *B.* **36**, 3788.

4-Amino-azobenzol fand unter der Bezeichnung Anilingelb als Farbstoff Verwendung (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 132; *Schultz, Tab.* No. 31; vgl. auch SCHULTZ, Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl. [Braunschweig 1926], Bd. I, S. 265). Es ist ein Zwischenprodukt bei der Fabrikation von Disazofarbstoffen (vgl. *Schultz, Tab.* No. 223 bis 229), sowie von Indulinfarbstoffen (vgl. *Schultz, Tab.* No. 696, 697, 701).

Blauviolettes Hydrochlorid $C_{12}H_{11}N_3 + HCl$. *B.* Scheidet sich aus einer Lösung von 4-Amino-azobenzol in siedender wäßriger Salzsäure beim Erkalten aus (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 699). Blauviolette Nadeln oder Schuppen aus wäßr. Salzsäure (KEKULÉ), stahlblaue Krystalle (aus alkoh. Salzsäure) (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1513). — Hellrotes Hydrochlorid $C_{12}H_{11}N_3 + HCl$. *B.* Man löst 2,5 g 4-Amino-azobenzol in 150 ccm Äther und versetzt mit soviel äther. Salzsäure (nicht ganz 50 ccm eines Gemisches von 1,5 ccm rauchender Salzsäure, 10 ccm absol. Alkohol und 40 ccm Äther), daß noch etwas freie Base vorhanden ist (THIELE, *B.* **36**, 3965). Entsteht auch beim Fällen der wäßr. Lösung von salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit Kochsalzlösung (TH.). Durch Eintropfen einer äther. Lösung von 4-Amino-azobenzol in mit Äther verdünntes überschüssiges Acetylchlorid (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1178). Hell fleischrotes Pulver. Geht in feuchtem Zustande, besonders bei Gegenwart von Salzsäure, ferner durch Druck oder durch Erhitzen in das violette Hydrochlorid über (TH.). — $C_{12}H_{11}N_3 + 2HCl$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und Chlorwasserstoff bei 22—23° (KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4380). Dunkelviolett. — $C_{12}H_{11}N_3 + HBr$. Schwarzviolette Kryställchen. F: 206—207°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (BISCHOFF, *B.* **31**, 2850). — $2C_{12}H_{11}N_3 + H_2SO_4$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Chloroform; löslich in Aceton mit gelber Farbe (HA., HI., *B.* **41**, 1185). Geht beim Reiben nur schwierig in ein violettes Salz über (HA., HI., *B.* **41**, 1179). — Dithionat $2C_{12}H_{11}N_3 + H_2S_2O_6$. Fleischfarbene Blättchen (HA., HI.). — Violettes Nitrat $C_{12}H_{11}N_3 + HNO_3$. *B.* Aus dem pulverförmigen hellroten Salz durch Reiben (HA., HI.). Violett. — Hellrotes Nitrat $C_{12}H_{11}N_3 + HNO_3$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol, gelöst in Alkohol oder Äther, durch Salpetersäure (HA., HI.). Fleischfarbene Blättchen. In Chloroform mit gelber Farbe löslich, in Aceton rotorange. Das pulverförmige Salz geht beim Reiben in das violette Salz über. — Trichloracetat $C_{12}H_{11}N_3 + C_2HO_2Cl_3$. Violette Krystalle mit metallisch grünem Oberflächenschimmer (HA., HI.). — Oxalat $2C_{12}H_{11}N_3 + C_2H_2O_4$. Gelbe Blättchen. Geht durch Reiben oder durch Erwärmen an der Luft auf ca. 100° in ein violettes Salz über (HA., HI.). — $2C_{12}H_{11}N_3 + AgOH$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol in alkoh. Lösung und Silbernitrat (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 135). Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Wasser. — $C_{12}H_{11}N_3 + HgCl_2$. *B.* Entsteht aus den Komponenten oder auch bei eintägigem Stehen von Diazoaminobenzol, gelöst in Benzol, mit einer alkoh. Quecksilberchloridlösung (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1414). Rotgelbe Tafeln. F: 170°. Leicht löslich

in Aceton, weniger in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin; löslich in heißer Salzsäure mit roter Farbe. — $2C_{12}H_{11}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote Nadeln (Ma., Gr.).

Azodiphenylblau $C_{18}H_{15}N_3$, möglicherweise identisch mit Violanilin (Bd. XII, S. 129) (vgl. A. W. Hofmann, Geyger, *B.* 5, 475; Girard, Pabst, *Bl.* [2] 34, 39). Zur Frage der Einheitlichkeit s. Witt, Thomas, *Soc.* 43, 112; Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl. [Berlin 1901], S. 245.—*B.* Durch 4—5-stdg. Erhitzen gleicher Teile von 4-Amino-azobenzol und salzsaurem Anilin mit der doppelten Menge Alkohol unter Druck auf 160° (A. W. Hofmann, Geyger, *B.* 5, 472). Beim 4-stdg. Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Nitrobenzol im Druckrohr auf 210° oder beim Erwärmen im offenen Gefäß unter Zusatz von etwas Eisenchlorid (v. Dechend, Wichelhaus, *B.* 8, 1613). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Azoxybenzol (Syst. No. 2207) und salzsaurem Anilin im Druckrohr bei 230° (v. D., Wi., *B.* 8, 1614). — Dunkelbraunes Pulver; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit rotbrauner Farbe (A. W. H., G.). Einsäurige Base; die Salze sind blau; sie sind wenig beständig (A. W. H., G.). Absorptionsspektrum: Höchster Farbw., D. R. P. 54617; *Frdl.* 2, 199. — Das salzsaure Salz zerfällt bei 215° in Salmiak und „Triphenylendiamin" $C_{18}H_{12}N_2$(?) (Bd. XII, S. 129) (v. D., Wi., *B.* 8, 1613). Wird schon bei 15° von Schwefelsäure-monohydrat sulfuriert (Hö. Fa.). — Salze: A. W. H., G. $C_{18}H_{15}N_3 + HCl$. Dunkelblau, schwach krystallinisch. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{18}H_{15}N_3 + HI$. — Pikrat $C_{18}H_{15}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Blaues Pulver. Unlöslich in Wasser und Äther.

Verbindung $C_{17}H_{15}N_3$. *B.* Bei 2—3-tägigem Erhitzen von 2 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit 1 Mol.-Gew. Aceton im Autoklaven auf 150—160° neben anderen Produkten (Engler, Schestopal, *B.* 20, 480). — Hellgelbe Nädelchen (aus Äther). F: 204° bis 205°. Destilliert im Vakuum. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die wäßr. Lösung der Salze fluoresciert blau. — $C_{17}H_{15}N_3 + H_2SO_4$ (bei 110°). Prismen (aus wäßr. Alkohol). Schwer löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $C_{17}H_{15}N_3 + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). — $C_{17}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

x.x.x-Tribrom-4-amino-azobenzol $C_{12}H_8N_3Br_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol (S. 340) durch Einw. von Brom in Eisessig auf 4-Amino-azobenzol bei Abwesenheit von Natriumacetat (Hantzsch, *B.* 41, 2435). — F: 191°. Weniger löslich als 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anilin, 3′-Nitro-4-amino-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man vermischt 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin und Natriumacetat, filtriert das gefällte 3-Nitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) ab, verteilt es nach dem Waschen in verd. Salzsäure, läßt 2—3 Tage stehen unter zeitweiligem Zusatz von konz. Salzsäure und erhitzt schließlich auf 80—90°, solange noch Stickstoff entweicht (Meldola, *Soc.* 45, 112; M., Hanes, *Chem. N.* 69, 308). — Orangefarbene Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212—213°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelammonium m- und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33, 61). — $2C_{12}H_{10}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelroter pulveriger Niederschlag. Schmilzt bei ca. 210° unter Zersetzung.

(Formel: O_2N-C₆H₄·N:N·C₆H₄·NH₂)

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-anilin, 4′-Nitro-4-amino-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Man kombiniert „methylanilin-ω-sulfonsaures Natrium" (Bd. XII, S. 184) bei Gegenwart von Natriumacetat mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und erwärmt den entstandenen Farbstoff mit Natronlauge (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 131860; *C.* 1902 II, 83). Man erwärmt gleiche Teile 4-Nitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und salzsaures Anilin mit dem 6—8-fachen Gewicht Anilin auf ca. 60° (Noelting, Binder, *B.* 20, 3015). Entsteht ferner bei mehrtägigem Erhitzen von 4.4′-Dinitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit Anilin und salzsaurem Anilin (N., B.). — Rotbraune Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 203—205° (N., B.), 210—212° (A.-G. f. A.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (N., B.). — Wird von alkoh. Schwefelammonium zu 4.4′-Diamino-azobenzol (S. 334) reduziert (N., B.). — Hydrochlorid. Stahlblaue Blättchen (A.-G. f. A.).

4-Benzolazo-N-methyl-anilin, 4-Methylamino-azobenzol $C_{13}H_{13}N_3$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol (S. 307) und Methyljodid bei 50° (Berju, *B.* 17, 1401). — Ziegelrote Nadeln. F: 180°. — Hydrochlorid. Violette Nadeln.

[4-Nitro-benzol]-⟨1azo4⟩-[N-methyl-anilin], 4′-Nitro-4-methylamino-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. Als solches wurde früher das 4′-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) angesehen.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-N.N-dimethyl-anilin, 4-Dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumnitrat und Dimethylanilin (GRIESS, *B.* **10**, 528). Aus 4-Methylamino-azobenzol (S. 311) und Methyljodid (BERJU, *B.* **17**, 1402). — *Darst.* Man vermischt allmählich eine Lösung von 7,4 Tln. 100%igen Natriumnitrits und 4 Tln. Natriumhydroxyd in 54 Tln. Wasser mit einer Lösung von 10 Tln. Anilin und 13 Tln. Dimethylanilin in 36 Tln. Wasser und 23 Tln. Salzsäure (21° Bé), so daß die Temperatur nicht über 15° steigt, löst den mit Wasser gewaschenen Niederschlag in warmer konzentrierter Salzsäure und fällt die Lösung mit Natronlauge (MÖHLAU, *B.* **17**, 1491). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 114° (M.), 115° (GR.), 117° (BE.). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren der Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1419. Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen (GR.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1909,6 Cal., bei konstantem Vol.: 1908,3 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 306). Colorimetrische Affinitätsmessung, Empfindlichkeit als Indicator: SALM, *Z. El. Ch.* **12**, 101; *Ph. Ch.* **57**, 494. Absorptionsspektrum in Alkohol: TUCK, *Soc.* **95**, 1818. Absorptionsspektrum in rauchender Salzsäure, sowie Absorptionsspektrum des Hydrochlorids in Alkohol: HANTZSCH, *B.* **42**, 2132. Zur Frage der Konstitution der Salze vgl. die im Artikel 4-Amino-azobenzol auf S. 308 angeführte Literatur. Bindung von Chlorwasserstoff bei 15 bis 18°: KORCZYŃSKI, *B.* **41**, 4380; Bindung von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei —75°: VORLÄNDER, TUBANDT, *B.* **37**, 1648; vgl. VO., WOLFERTS, *B.* **56** [1923], 1230. — 4-Dimethyl-amino-azobenzol gibt beim Erwärmen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 5-[Dimethylamino]-diphenylin (Bd. XIII, S. 306) als Hauptprodukt und daneben anscheinend in geringer Menge 2-Amino-5-dimethylamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 296), sowie Anilin und 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (JACOBSON, KUNZ, *A.* **303**, 353). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure teilweise entmethyliert (GOLDSCHMIEDT, *M.* **27**, 860, 870). Gibt beim Erwärmen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 95—100° (BERJU, *B.* **17**, 1402; VO., MUMME, *B.* **36**, 1486; VO., LOGOTHETIS, PEROLD, *A.* **345**, 304), sowie beim Erhitzen mit Methyljodid in Benzol auf 60—70° (Höchster Farbw., D. R. P. 88557; *Frdl.* **4**, 70) 4-Dimethyl-amino-azobenzol-jodmethylat (S. 313). Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 77116; *Frdl.* **3**, 326; D. R. P. 92014; *Frdl.* **4**, 424; von Oxazinfarbstoffen: DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 76937; *Frdl.* **4**, 485; LEONHARDT & Co., D. R. P. 82233; *Frdl.* **4**, 469. — Verhalten zur Wollfaser: BINZ, SCHROETER, *B.* **35**, 4227; **36**, 3012. — Salze: HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1180. $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Violett. — $C_{14}H_{15}N_3 + HNO_3$. Violette Nadeln (aus Alkohol). Die Lösung in Chloroform ist violett, in Aceton rot. — Oxalat $C_{14}H_{15}N_3 + 2C_2H_2O_4$. Violette Nadeln.

[3-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3'-Chlor-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) und Dimethylanilin in verd. Schwefelsäure durch Natriumnitrit (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1955). — Gelbe Blättchen. F: 98°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

(Formel: $ClC_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$)

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Brom-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}N_3Br = Br\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Dimethylanilin, gelöst in verd. Alkohol, und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) bei Gegenwart von Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1374). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (G., B.). — $C_{14}H_{14}N_3Br + HCl$. Violett. Die Lösung in Chloroform ist violett (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1184).

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 2'.4'.6'-Tribrom-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{12}N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrat-(1) (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 124). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 161°; schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig (S.). — $C_{14}H_{12}N_3Br_3 + HCl$. Hellorange. Die Lösung in Chloroform ist gelborange (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1184).

(Formel: $Br_3C_6H_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$)

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3'-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Dimethylanilin (MELDOLA, *Soc.* **45**, 120). Man schüttelt 10 g Dimethylanilin mit 11,3 g 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698), 600—700 g Wasser und 4,5 g konz. Schwefelsäure und fügt, sobald die Temperatur des Gemisches 27° beträgt, allmählich die Lösung von 7 g Natriumnitrit in 70 g Wasser hinzu (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1954). Geschwindigkeit der Bildung aus 3-Nitro-benzol-diazonium-nitrat-(1) und salzsaurem Dimethylanilin: GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 368. — Rote

(Formel: $O_2NC_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$)

Blättchen (aus Alkohol). F: 157—158° (M.), 159—160° (St., Bau.). Recht schwer löslich in Alkohol (St., Bau.). — Wird von alkoh. Schwefelammonium in 3-Nitro-anilin und 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) gespalten (St., Bau.). Mit Zink und Säure entstehen m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) und 4-Amino-dimethylanilin (St., Bau.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit einer gut gekühlten Lösung von salzsaurem Dimethylanilin (Meldola, *Soc.* **45**, 107). Geschwindigkeit der Bildung aus 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) und salzsaurem Dimethylanilin: Goldschmidt, Bürkle, *B.* **32**, 369. Entsteht auch aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd (Syst. No. 2193) und Dimethylanilin in Benzol (Bamberger, *B.* **28**, 842). Bei der Einw. von diazotiertem 4-Nitro-anilin auf 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) (Scharwin, Kaljanow, *B.* **41**, 2058) oder auf 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) (Gnehm, Wright, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 7; *C.* **1903** I, 400). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 4-Dimethylamino-azobenzol in konz. Schwefelsäure unter starker Kühlung neben 3 oder 2-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol (S. 342) (Noelting, *B.* **20**, 2994). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol). F: 229—230° (M.), 225—226° (N.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther (N.). — Wird von Schwefelammonium zu 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol (S. 335) reduziert, während mit Zinkstaub und Salzsäure 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) entstehen (M.). — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + HCl$. Stahlblauglänzende Nadeln (M.). — $2C_{14}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln (N.).

4-Benzolazo-N.N-dimethyl-anilin-hydroxymethylat, 4-Dimethylamino-azobenzol-hydroxymethylat, Trimethyl-[4-benzolazo-phenyl]-ammoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-azobenzol mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 95° bis 100° (Berju, *B.* **17**, 1402; Vorländer, Mumme, *B.* **36**, 1486; Vo., Logothetis, Perold, *A.* **345**, 303) sowie durch 6-stdg. Erhitzen von 4-Dimethylamino-azobenzol mit Methyljodid in Benzol auf 60—70° (Höchster Farbw., D. R. P. 88557; *Frdl.* **4**, 70). Das Jodid erhält man ferner, wenn man Dimethylsulfat zu einer siedenden Lösung von 4-Dimethylamino-azobenzol in Nitrobenzol gibt, das ausgeschiedene Salz in Wasser löst, diese Lösung mit Natriumcarbonat alkalisch macht und schließlich mit Kaliumjodid fällt (Ullmann, *A.* **327**, 113). — Die freie Base, erhalten durch Behandeln des in warmem Wasser suspendierten Jodids mit Silberoxyd, ist nur in Lösung bekannt; diese Lösung ist tief orangefarben, reagiert alkalisch und zersetzt sich beim Stehen, Kochen, sowie beim Eindampfen im Vakuum bei 30—35°; beim Kochen entstehen Ammoniak, methylierte Amine, Dimethylanilin, 4-Dimethylamino-azobenzol und eine bei 126—127° schmelzende Verbindung (Vo., Lo., Pe., *A.* **345**, 311). Bei der Behandlung des Chlorids mit Zink und Salzsäure entstehen Anilin und Trimethyl-[4-amino-phenyl]-ammoniumchlorid (Bd. XIII, S. 75) (Hö. F.). Verhalten zur Wollfaser: Vo., *Z. Ang.* **16**, 840; Binz, Schroeter, *B.* **36**, 3012. — Chlorid $C_{15}H_{18}N_3\cdot Cl$. *B.* Durch Umsetzung des in Wasser gelösten Jodids mit Silberchlorid bei 50—60° (Vo., Mu.; Vo., Lo., Pe.). Orangefarbene wasserhaltige Prismen; wird im Vakuum wasserfrei; schmilzt bei ca. 194° (Vo., Lo., Pe.), zersetzt sich bei ca. 210° (Hö. F.). Leicht löslich in Wasser (Vo., Mu.). Addition von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur: Vorländer, Tubandt, *B.* **37**, 1648. — $C_{15}H_{18}N_3\cdot Cl + HCl$. Unbeständig (Vo., Lo., Pe.). — Bromid $C_{15}H_{18}N_3\cdot Br$. *B.* Durch Umsetzen des Jodids in Wasser oder Alkohol mit frisch gefälltem Silberbromid oder aus der Ammoniumbase mit Bromwasserstoffsäure (Vo., Lo., Pe.). Blättchen. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser von 80° bei ca. 196°, aus Alkohol bei 192°. Addition von Bromwasserstoff bei tiefer Temperatur: Vo., Tu., *B.* **37**, 1648. — Perbromid. *B.* Aus dem Bromid oder der Ammoniumbase mit überschüssigem Bromwasser (Vo., Lo., Pe.). Rotorangefarbene Blättchen. F: 145°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Jodid $C_{15}H_{18}N_3\cdot I$. Ist nach dem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol oder Amylalkohol bräunlich bis rotorange und schmilzt bei 173° nach vorherigem Sintern; das aus Wasser von 80° umkrystallisierte Jodid ist gelborange und schmilzt unscharf bei 184° (Vo., Lo., Pe.). Zersetzt sich bei 200° (Hö. F.). Löst sich in heißem Wasser bräunlich-orange (Vo., Mu.), schwer löslich in Benzol (Hö. F.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung: Hantzsch, *B.* **42**, 2133. Wird durch Kalilauge nicht zerlegt (Be.). — Nitrat $C_{15}H_{18}N_3\cdot O\cdot NO_2$. Orangefarbene Blättchen. F: ca. 216°; löslich in Alkohol und viel Wasser (Vo., Lo., Pe.). — Pikrat $C_{15}H_{18}N_3\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Vo., Lo., Pe.). — Carbonat. Zerfließliche, orangefarbene Nadeln (Vo., Lo., Pe.). — $2C_{15}H_{18}N_3\cdot Cl + ZnCl_2$. Tafeln. Krystallisiert aus Wasser mit $2H_2O$. F: ca. 201° (Vo., Lo., Pe.). — Quecksilberchlorid-doppelsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure (Vo., Lo., Pe.). — $2C_{15}H_{18}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 195—198° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Vo., Lo., Pe.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4 - Benzolazo - N - äthyl - anilin, 4 - Äthylamino - azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$ = ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH·C_2H_5. *B.* Bei der Einw. von Äthylphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 580) auf salzsaures Anilin in Gegenwart von überschüssigem freiem Anilin (NOELTING, WITT, *J.* **1883**, 786). Aus 4-Amino-azobenzol und Äthyljodid in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 135). — $C_{14}H_{15}N_3$ + HI. Krystalle (M., G.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-äthyl-anilin], 4′-Nitro-4-äthylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = O_2N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH·C_2H_5. Als solches wurde früher 4′-Nitro-N-äthyl-diazoamino-benzol $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) angesehen.

4 - Benzolazo - N.N - diäthyl - anilin, 4 - Diäthylamino - azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$ = ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·$N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumnitrat und Diäthylanilin in Gegenwart von Natriumacetat (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 249; vgl. HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1181). — Goldgelbe Blättchen (aus Äther) oder braunorange Nadeln (aus Alkohol). F: 97,8° (korr.) (G., B.), 95° (HA., HI.). Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in kaltem Ligroin, Alkohol, Methylalkohol, Benzol (G., B.). Zur Bildung chromoisomerer Salze vgl. die im Artikel 4-Amino-azobenzol auf S. **307** angeführte Literatur. Bindet bei gewöhnlicher Temperatur 2 HCl und 5 HBr (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 391). — Verwendung zur Darstellung eines Oxazinfarbstoffes: DURAND, HUGUENIN & Co., D. R. P. 76937; *Frdl.* **4**, 485; vgl. G., B. — Violettes Hydrochlorid $C_{16}H_{19}N_3$ + HCl. Vgl. darüber HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1181; HA., *B.* **42**, 2129. — Orangegelbes Hydrochlorid $C_{16}H_{19}N_3$ + HCl. Goldorangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 182° (korr.). Schwer löslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter löslich in Benzol, Methylalkohol, leicht in siedendem Essigester, Alkohol, Chloroform, Eisessig; die Lösungen sind carminrot (G., B.). Wird durch Druck in das violette Hydrochlorid verwandelt (HA., HI.). — $C_{16}H_{19}N_3 + H_2SO_4$. Granatrote Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 137° (korr.); sehr wenig löslich in Ligroin, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in siedendem Chloroform, Alkohol, Eisessig, Methylalkohol und Amylalkohol; die Lösungen sind blutrot gefärbt (G., B.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4′-Nitro-4-diäthylamino-azobenzol $C_{16}H_{18}O_2N_4$ = O_2N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·$N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 4 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1), gelöst in 60 ccm Wasser, mit 2,8 g Diäthylanilin, gelöst in 30 ccm verd. Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **28**, 843). Geschwindigkeit der Bildung aus 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) und salzsaurem Diäthylanilin: GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 369. Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd und Diäthylanilin in absol. Alkohol (BA.). — Dunkelstahlblaue Nadeln (aus Benzol), rotbraune, intensiv bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 151°; leicht löslich in Chloroform mit tiefroter Farbe, schwer in Äther, Aceton, kaltem Alkohol und Benzol (BA.). Gelbrot löslich in konz. Schwefelsäure (BA.).

4 - Benzolazo - diphenylamin, 4 - Anilino - azobenzol $C_{18}H_{15}N_3$ = ⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩. *B.* Zu einer Lösung von 6,2 g Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) in 150 ccm Eisessig gibt man eine Benzoldiazoniumchloridlösung, dargestellt durch Diazotierung von 5 g Anilin in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (TORREY, MC PHERSON, *Am. Soc.* **31**, 582; vgl. WITT, *B.* **12**, 259). Zur Reinigung kann man die Verbindung durch Behandlung mit Isoamylnitrit in alkoholisch-essigsaurer Lösung in das Nitrosamin (4-Phenylnitros-amino-azobenzol, S. 320) überführen und dieses durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure wieder zerlegen (WITT, *B.* **12**, 259). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzin), Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 82° (W.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, zerfließlich in Benzol (W.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (W.). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Säuren violett und scheidet dann die Salze in grauen Krystallen ab (W.). — Gibt beim Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) (NIETZKI, W., *B.* **12**, 1402).

4-Benzolazo-2′.4′-dinitro-diphenylamin, 4-[2.4-Dinitro-anilino]-azobenzol $C_{18}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol auf 130° (v. WALTHER, LEHMANN, *J. pr.* [2] **69**, 43). — Orangerote Krystalle (aus Eisessig). F: 175,5—176°.

⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩·NO_2 (mit NO_2 in 2′-Stellung)

4-Benzolazo-N-pikryl-anilin, 4-Benzolazo-2′.4′.6′-trinitro-diphenylamin, 4-[2.4.6-Trinitro-anilino]-azobenzol $C_{18}H_{12}O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol (S. 307) und Pikrylchlorid bei Wasserbadtemperatur (v. W., L., *J. pr.* [2] **69**, 43). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 176—177°.

⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩·NO_2 (mit NO_2 in 2′- und 6′-Stellung)

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-diphenylamin, 3'-Nitro-4-anilino-azobenzol $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Diphenylamin (MELDOLA, *Soc.* **45**, 118). — Rotbraune Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Die alkoh. Lösung ist orangefarben und wird auf Zusatz von Salzsäure erst orangerot und dann fuchsinrot. Die Salze, selbst das Platindoppelsalz, werden durch Wasser zerlegt. — Wird durch Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) und 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) zerlegt. Liefert mit Natriumnitrit und Eisessig ein Nitrosoderivat (S. 320).

O_2N (in 3-Stellung) $C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-diphenylamin, 4'-Nitro-4-anilino-azobenzol $C_{18}H_{14}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine alkoh. Lösung von Diphenylamin (M., *Soc.* **43**, 440). — Braune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 151° (M., *Soc.* **43**, 440). — Gibt mit Natriumnitrit und Eisessig ein Nitrosoderivat (S. 320) (M., *Soc.* **45**, 119 Anm. 1). — Hydrochlorid. Violettglänzende Nadeln. Zersetzt sich schon an der Luft (M., *Soc.* **43**, 440).

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-methyl-diphenylamin], 2'.4'.6'-Tribrom-4-methylanilino-azobenzol $C_{19}H_{14}N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrat-(1) und Methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 180) (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 125). — Rotbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 138°. Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig; löst sich nicht in rauchender Salzsäure.

$Br_3C_6H_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$

4-Benzolazo-N-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-anilin, 4-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthylamino]-azobenzol, Chloral-p-amino-azobenzol $C_{14}H_{12}ON_3Cl_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol (S. 307) und Chloral (Bd. I, S. 616) in wenig Alkohol auf dem Wasserbad (BETTI, *G.* **28** I, 241). — Kanariengelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich wenig in Ligroin. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 4-Acetamino-azobenzol (S. 316).

4-Benzolazo-N-[β.β.γ-trichlor-α-oxy-butyl]-anilin, 4-[β.β.γ-Trichlor-α-oxy-butylamino]-azobenzol, Butyrchloral-p-amino-azobenzol $C_{16}H_{16}ON_3Cl_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH(OH)\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol (S. 307) und Butyrchloral (Bd. I, S. 664) in Alkohol auf dem Wasserbad (B., *G.* **28** I, 242). — Orangegelbe Schuppen (aus Petroläther). F: 96—97°. Wenig löslich in Petroläther.

4-Benzolazo-N-benzal-anilin, 4-Benzalamino-azobenzol $C_{19}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen von 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit Benzaldehyd (BERJU, *B.* **17**, 1403). — Orangefarbige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 128°. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Benzaldehyd und 4-Amino-azobenzol.

4-Benzolazo-N-cinnamal-anilin, 4-Cinnamalamino-azobenzol $C_{21}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit der äquimolekularen Menge Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) in alkoh. Lösung (WIELEŻYŃSKI, *B.* **35**, 1432). — Orangegelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig.

Glutacondialdehyd-bis-[4-benzolazo-anil] bezw. 1-[4-Benzolazo-anilino]-pentadien-(1.3)-al-(5)-[4-benzolazo-anil] $C_{29}H_{24}N_6 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit Pyridin und Bromcyan in Alkohol-Eisessig (KÖNIG, *J. pr.* [2] **69**, 132; **70**, 23, 52). — Die freie Base ist nicht bekannt. — $C_{29}H_{24}N_6 + HBr$. Zur Frage der Konstitution vgl. die im Artikel Glutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 204) angeführte Literatur. Blaugrüne Nadeln, die sich beim Kochen mit wenig Eisessig in bronzeglänzende Blättchen verwandeln; F: 159°; löslich in Eisessig und Alkohol mit tief violettroter Farbe (K., *J. pr.* [2] **69**, 133).

4-Benzolazo-N-salicylal-anilin, 4-Salicylalamino-azobenzol $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und etwas Alkohol (BETTI, *G.* **28** I, 243). — Ziegelrote Schuppen (aus Alkohol). F: 155°.

4-Benzolazo-N-anisal-anilin, 4-Anisalamino-azobenzol $C_{20}H_{17}ON_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol (S. 307) und Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) in alkoh. Lösung (POPE, WILLETT, *Soc.* **103** [1913], 1259). — Orangebraune Tafeln

(aus Eisessig). F: 149° (P., W.). Bildet eine krystallinisch-flüssige Phase (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 361 Anm. 2).

4-Benzolazo-N-vanillal-anilin, 4-Vanillalamino-azobenzol $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und 4-Amino-azobenzol in alkoh. Lösung (WIELEŻYŃSKI, *B.* **35**, 1433). — Dunkelrote Kryställchen (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

4-Benzolazo-N-formyl-anilin, 4-Benzolazo-formanilid, 4-Formamino-azobenzol $C_{13}H_{11}ON_3 = \langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit Ameisensäureäthylester (BETTI, *G.* **28** I, 244). — Gelbbraune Krystalle (aus Wasser + Alkohol). F: 162°.

N.N'-Bis-[4-benzolazo-phenyl]-formamidin $C_{25}H_{20}N_6 = \langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot CH:N \cdot \langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle$. *B.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen von 4-Amino-azobenzol mit Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 476). Aus salzsaurem Dichlormethyl-formamidin (Bd. II, S. 90) und 4-Amino-azobenzol in Benzol (DAINS, *B.* **35**, 2502). — Goldgelbe Prismen oder braunrote Nädelchen (aus Benzol). F: 191—193° (W.), 190° (D.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton (W.).

4-Benzolazo-N-acetyl-anilin, 4-Benzolazo-acetanilid, 4-Acetamino-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_3 = \langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 4-Amino-azobenzol (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 463; BERJU, *B.* **17**, 1400). Beim Übergießen von 4-Amino-azobenzol mit Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) (PAWLEWSKI, *B.* **35**, 113). Beim Kochen von Chloral-p-amino-azobenzol (S. 315) mit Essigsäureanhydrid (BETTI, *G.* **28** I, 242). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144—146° (PA.), 144° (BETTI), 143° (BER.), 141° (G. SCH.). Absorptionsspektrum in Alkohol: TUCK, *Soc.* **95**, 1818. Addition von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei tiefer Temperatur: VORLÄNDER, TUBANDT, *B.* **37**, 1648. — Wird von alkoh. Schwefelammonium in 4-Acetamino-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 651) umgewandelt (G. SCH.; BER.). Wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung zum größeren Teil in Anilin und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61), zum kleineren Teil in 4-Amino-4'-acetamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 112) bezw. unter Abspaltung der Acetylgruppe in 4.4'-Diamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 110) umgewandelt (JACOBSON, KUNZ, *A.* **303**, 362). — Salze: HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1182. $C_{14}H_{13}ON_3 + HCl$. Carminrot. Verliert leicht HCl. — $C_{14}H_{13}ON_3 + HBr$. Trocken carminrot; ätherfeucht violett. — $2C_{14}H_{13}ON_3 + H_2SO_4$. Orangefarbene Nädelchen. Wird durch Reiben violett.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-acetanilid, 3'-Nitro-4-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{12}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 3'-Nitro-4-amino-azobenzol (S. 311) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (MELDOLA, HANES, *Chem. N.* **69**, 309). — Orangefarbene Schuppen (aus Alkohol). F: 166—167°.

O_2N / $\langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-acetanilid, 4'-Nitro-4-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot \langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 4-Acetamino-azobenzol (s. o.) in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (Höchster Farbw., D. R. P. 88013; *Frdl.* **4**, 1021). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234—235°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in verd. Säuren.

4-Benzolazo-N-methyl-N-acetyl-anilin, 4-Benzolazo-N-methyl-acetanilid, 4-[Acetylmethylamino]-azobenzol $C_{15}H_{15}ON_3 = \langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methylamino-azobenzol (S. 311) und Essigsäureanhydrid (BERJU, *B.* **17**, 1401). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°.

4-Benzolazo-N-propionyl-anilin, 4-Benzolazo-propionanilid, 4-Propionylamino-azobenzol $C_{15}H_{15}ON_3 = \langle\rangle \cdot N:N \cdot \langle\rangle \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit Propionsäureanhydrid etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad (CHATTAWAY, *Soc.* **81**, 982). — Orangerote Platten (aus Alkohol). F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton oder Essigsäure.

4-Benzolazo-N-[α-brom-propionyl]-anilin, 4-[α-Brom-propionylamino]-azobenzol $C_{15}H_{14}ON_3Br = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propionsäure-bromid (Bd. II, S. 256) und 4-Amino-azobenzol in Benzollösung (BISCHOFF, *B.* **31**, 2851). — Rotgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. — Bildet mit alkoh. Kali die Verbindung $C_{30}H_{28}O_3N_6$ (S. 319).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-N-[α-brom-butyryl]-anilin, 4-[α-Brom-butyrylamino]-azobenzol $C_{16}H_{16}ON_3Br = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure-bromid (Bd. II, S. 283) und 4-Amino-azobenzol (Bi., *B.* **31**, 2852). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol). F: 170° (B., *B.* **31**, 3239). — Bildet mit alkoh. Kalilauge die Verbindung $C_{32}H_{32}O_3N_6$ (S. 319) (B., *B.* **31**, 2852).

4-Benzolazo-N-[α-brom-isobutyryl]-anilin, 4-[α-Brom-isobutyrylamino]-azobenzol $C_{16}H_{16}ON_3Br = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Aus α-Brom-isobuttersäure-bromid (Bd. II, S. 297) und 4-Amino-azobenzol (B., *B.* **31**, 2852). — Dunkelorangefarbene Nädelchen (aus Benzol). F: 167—168°. — Bildet mit alkoh. Kali 4-[α-Oxy-isobutyrylamino]-azobenzol (S. 318).

4-Benzolazo-N-[α-brom-isovaleryl]-anilin, 4-[α-Brom-isovalerylamino]-azobenzol $C_{17}H_{18}ON_3Br = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und α-Brom-isovaleriansäure-bromid in Benzol (B., *B.* **31**, 2853). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190°.

4-Benzolazo-N-benzoyl-anilin, 4-Benzamino-azobenzol $C_{19}H_{15}ON_3$ = ⬡·N:N·⬡·NH·CO·C_6H_5. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und Benzoylchlorid (Bd. IX, S. 182) (Chattaway, *Soc.* **81**, 983) in alkoh. Lösung (Wieleżyński, *B.* **35**, 1432). — Rötlich-orangefarbene Platten (aus Alkohol). F: 211° (Ch.), 205° (W.). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Aceton (Ch.) und Äther (W.), ziemlich löslich in Eisessig (Ch.). Addition von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff bei tiefer Temperatur: Vorländer, Tubandt, *B.* **37**, 1648.

4-Benzolazo-oxanilsäure-methylester, 4-Methoxalylamino-azobenzol $C_{15}H_{13}O_3N_3$ = ⬡·N:N·⬡·NH·CO·CO_2·CH_3. *B.* Durch kurzes Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Dimethyloxalat (Bd. II, S. 534) (Wieleżyński, *B.* **35**, 1431). — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol). F: 178—179°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

4.4'-Bis-benzolazo-succinanilid, Succinyl-bis-[4-amino-azobenzol] $C_{28}H_{24}O_2N_6$ = [⬡·N:N·⬡·NH·CO·CH_2—]$_2$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) (W., *B.* **35**, 1432). — Körnchen (aus Amylacetat). F: 221—222°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[d-Camphersäure]-α-[4-benzolazo-anilid][1]**, N-[4-Benzolazo-phenyl]-α-camphersäureamidsäure**[1] $C_{22}H_{25}O_3N_3$ = ⬡·N:N·⬡·NH·CO·$C_5H_5(CH_3)_3$·CO_2H. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen Camphersäureanhydrid (Syst. No. 2476) und 4-Amino-azobenzol auf 150—180° (Wootton, *Soc.* **91**, 1897). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe. $[\alpha]_D$: +87,7° (0,1483 g in 25 ccm absol. Alkohol). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung entstehen Anilin und [d-Camphersäure]-α-[4-amino-anilid] (Bd. XIII, S. 100). — Calciumsalz. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser.

4-Benzolazo-carbanilsäure-methylester, 4-Carbomethoxyamino-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = ⬡·N:N·⬡·NH·CO_2·CH_3. *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) und 4-Amino-azobenzol in Benzollösung (Mai, *B.* **35**, 582). — Gelbrote Nadeln (aus wäßr. Alkohol).

4-Benzolazo-carbanilsäure-äthylester, 4-Carbäthoxyamino-azobenzol $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem Methylester (Mai, *B.* **35**, 582). — Krystalle (aus Alkohol).

[4-Benzolazo-phenyl]-harnstoff, 4-Ureido-azobenzol $C_{13}H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Kochen von 4-Cyanamino-azobenzol (S. 318) mit mäßig verd. Salzsäure (Pierron, *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1116; *A. ch.* [8] **15**, 231). — Gelbe, grünlichbronzen schillernde Nadeln (aus Alkohol). F: 231°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leichter in Alkohol.

N-Phenyl-N'-[4-benzolazo-phenyl]-harnstoff, 4-Benzolazo-carbanilid, 4-[ω-Phenyl-ureido]-azobenzol $C_{19}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eingießen von Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in eine Lösung von 4-Amino-azobenzol in Benzol (Goldschmidt, Rosell, *B.* **23**, 500). Bei der Einw. von Quecksilberoxyd auf 4-[ω-Phenyl-thioureido]-azobenzol (Busch, Bergmann, *C.* **1905 I**, 1104). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 216°; leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Benzol (G., R.).

4.4'-Bis-benzolazo-carbanilid, Carbonyl-bis-[4-amino-azobenzol] $C_{25}H_{20}ON_6 = (C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 4-Amino-azobenzol in Benzol mit einer Lösung von Phosgen (Bd. III, S. 13) in Benzol (Berju, *B.* **17**, 1404). Bei der

[1]) Stellungsbezeichnung in den von „Camphersäure" abgeleiteten Namen s. Bd. IX, S. 745.

Einw. von Quecksilberoxyd auf Thiocarbonyl-bis-[4-amino-azobenzol] (B.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 270° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol.

4-Benzolazo-N-cyan-anilin, 4-Benzolazo-phenylcyanamid, 4-Cyanamino-azobenzol $C_{13}H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Phenylcyanamid (Bd. XII, S. 368) in alkal. Lösung (PIERRON, *C. r.* **143**, 340; *Bl.* [3] **35**, 1115; *A. ch.* [8] **15**, 225, 228). Aus 4-Amino-azobenzol und Bromcyan (Bd. III, S. 39) in alkoh. Lösung (P.). — Kupferfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Ziemlich löslich in Alkohol, etwas löslich in Benzol, schwer in Äther, kaum löslich in Wasser; löslich in Alkalien mit rotbrauner Farbe. — Gibt beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure 4-Ureido-azobenzol (S. 317). Liefert bei der Einw. von Hydroxylamin 4-Ureido-azobenzol neben wenig 4-Amino-azobenzol. Bildet beim Behandeln des trocknen Kaliumsalzes mit Benzoylchlorid in Benzol 4-Benzoylcyanamino-azobenzol (s. u.).

N-Allyl-N'-[4-benzolazo-phenyl]-thioharnstoff, 4-[ω-Allyl-thioureido]-azobenzol $C_{16}H_{16}N_4S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und Allylsenföl (Bd. IV, S. 214) (BETTI, *G.* **28** I, 244). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133° bis 134°.

N-Phenyl-N'-[4-benzolazo-phenyl]-thioharnstoff, 4-Benzolazo-thiocarbanilid, 4-[ω-Phenyl-thioureido]-azobenzol $C_{19}H_{16}N_4S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) in Alkohol (BERJU, *B.* **17**, 1405; BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1104), neben Thiocarbonyl-bis-[4-amino-azobenzol] (s. u.) (BERJU). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 179° (BERJU), 169° (BUSCH, BERG.). — Bei der Einw. von Quecksilberoxyd entsteht 4-[ω-Phenyl-ureido]-azobenzol (BUSCH, BERG.).

4.4'-Bis-benzolazo-thiocarbanilid, Thiocarbonyl-bis-[4-amino-azobenzol] $C_{25}H_{20}N_6S = (C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$. *B.* Neben 4-[ω-Phenyl-thioureido]-azobenzol beim Kochen von 4-Amino-azobenzol mit Phenylsenföl und Alkohol (BERJU, *B.* **17**, 1405). — F: 199°. Fast unlöslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in heißem Eisessig und Chloroform. — Wird durch Quecksilberoxyd in Carbonyl-bis-[4-amino-azobenzol] (S. 317) umgewandelt.

4-Benzolazo-N-benzoyl-N-cyan-anilin, [4-Benzolazo-phenyl]-benzoyl-cyanamid, 4-Benzoylcyanamino-azobenzol $C_{20}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$. *B.* Durch Behandeln des trocknen Kaliumsalzes des 4-Cyanamino-azobenzols (s. o.) mit Benzoylchlorid in siedendem Benzol (PIERRON, *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1116; *A. ch.* [8] **15**, 233). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 191°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol.

4-Benzolazo-anilinoessigsäure, N-[4-Benzolazo-phenyl]-glycin, [4-Amino-azobenzol]-N-essigsäure $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = ⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH·CH₂·CO₂H. *B.* Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf N-Phenyl-glycin (Bd. XII, S. 468) in verd. Salzsäure (MAI, *B.* **35**, 580). — Goldschimmernde Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Gibt ein Hydrochlorid, das durch kochendes Wasser dissoziiert wird. — $NaC_{14}H_{12}O_2N_3$. Gelbe Krystalle. — $Ba(C_{14}H_{12}O_2N_3)_2$.

4-Benzolazo-methylanilinoessigsäure, N-Methyl-N-[4-benzolazo-phenyl]-glycin, [4-Methylamino-azobenzol]-N-essigsäure $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus N-Methyl-N-phenyl-glycin (Bd. XII, S. 473) und Benzoldiazoniumchlorid (MAI, *B.* **35**, 577). — Krystalle (aus heißer Kochsalzlösung). — Natriumsalz. Goldschimmernde Krystalle. — $Ba(C_{15}H_{14}O_2N_3)_2$. Goldrot fluorescierende Krystalle.

4-Benzolazo-N-[α-oxy-isobutyryl]-anilin, 4-[α-Oxy-isobutyrylamino]-azobenzol $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = ⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH·CO·C(OH)(CH₃)₂. *B.* Aus 4-[α-Brom-isobutyrylamino]-azobenzol (S. 317) und alkoh. Kali (BISCHOFF, *B.* **31**, 2852). — Orangefarbene Kryställchen (aus Benzol). F: 193°.

N-[4-Benzolazo-phenyl]-anthraniläure, 4'-Benzolazo-diphenylamin-carbonsäure-(2), 4-[2-Carboxy-anilino]-azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-azobenzol mit Salzen der 2-Chlor- oder 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 334, 347) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen im Druckgefäß auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 146950; *C.* **1903** II, 1401). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 221—222°; sehr wenig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Alkalien mit gelber Farbe (H. F., D. R. P. 146950). — Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure, die Wolle licht- und walkecht gelb färbt (H. F., D. R. P. 150469; *C.* **1904** I, 1115).

⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH·⟨⟩ (CO₂H)

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-N-[α-cyan-benzyl]-anilin, α-[4-Benzolazo-anilino]-phenylessigsäure-nitril, 4-[α-Cyan-benzylamino]-azobenzol $C_{20}H_{16}N_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·CH(C_6H_5)·CN. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-azobenzol und Benzaldehydcyanhydrin (Bd. X, S. 206) mit Alkohol (Sachs, Goldmann, *B.* **35**, 3349). — Bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. — Bildet leicht intensivrote Salze, wenn man wäßr. Säure zu der Lösung in Alkohol oder Aceton setzt.

4-Benzolazo-N-[α-cyan-benzal]-anilin, α-[4-Benzolazo-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril, 4-[α-Cyan-benzalamino]-azobenzol $C_{20}H_{14}N_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·N:C(C_6H_5)·CN. *B.* Durch Oxydation von 4-[α-Cyan-benzylamino]-azobenzol (s. o.) mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung (S., G., *B.* **35**, 3349). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 138—139°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Säuren spalten leicht.

4-Benzolazo-N-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-anilin, N-[4-Benzolazo-phenyl]-leukauramin $C_{29}H_{31}N_5$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·CH[C_6H_4·N(CH_3)$_2$]$_2$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 19,7 g 4-Amino-azobenzol mit 27 g 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in 120 g 96%igem Alkohol (Möhlau, Heinze, *B.* **34**, 884). — Bräunlichgelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 156,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol. Lösung in konz. Salzsäure rot, in konz. Schwefelsäure gelb; in Eisessig braunrot, beim Erhitzen blau infolge Bildung des Farbsalzes des Bisdimethylaminobenzhydrols. — Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht 4-Acetamino-azobenzol.

4-Benzolazo-N-[4.4'-bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzhydryl]-anilin, N-[4-Benzolazo-phenyl]-leukauramin G $C_{29}H_{31}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzhydrol (Bd. XIII, S. 720) und 4-Amino-azobenzol (Gnehm, Wright, *B.* **35**, 914). — Orangefarbene Tafeln (aus Benzol-Petroläther). F: 170—170,5°.

C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·CH[C_6H_3(CH_3)·NH·CH_3]$_2$

[4-Amino-benzal]-bis-[4-amino-azobenzol] $C_{31}H_{27}N_7$ = (C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH)$_2$CH·C_6H_4·NH_2. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 5 g 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) mit 8,3 g 4-Amino-azobenzol, gelöst in Eisessig; man verdünnt mit Wasser und fällt mit Alkali (Walther, Kausch, *J. pr.* [2] **56**, 115). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115°. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zink und Essigsäure erfolgt Spaltung in 4-Amino-benzaldehyd, Anilin und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61).

Verbindung $C_{30}H_{28}O_3N_6$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·CO·CH(CH_3) / HO·CH(CH_3)·CO >N·C_6H_4·N:N·C_6H_5 (?). *B.* Entsteht aus 4-[α-Brom-propionylamino]-azobenzol (S. 316) durch alkoh. Kali auf dem Wasserbad (Bischoff, *B.* **31**, 2851). — Orangegelbes krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 227—228°. Löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

Verbindung $C_{32}H_{32}O_3N_6$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·CO·CH(C_2H_5) / HO·CH(C_2H_5)·CO >N·C_6H_4·N:N·C_6H_5 (?). *B.* Durch Einw. von alkoh. Kali auf 4-[α-Brom-butyrylamino]-azobenzol (S. 317) (Bi., *B.* **31**, 2852). — Hellgelbe Krystalle. F: 280°.

4-Benzolazo-N-chlor-N-acetyl-anilin, 4-Benzolazo-N-chlor-acetanilid, 4-[Acetyl-chlor-amino]-azobenzol $C_{14}H_{12}ON_3Cl$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NCl·CO·CH_3. *B.* Aus 4-Acetamino-azobenzol (S. 316) in Chloroform durch Schütteln mit einer Kaliumdicarbonat im Überschuß enthaltenden Kaliumhypochloritlösung (Chattaway, *Soc.* **81**, 982). — Orangerote Platten (aus Chloroform + Benzin). F: 113,5°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Benzin.

4-Benzolazo-N-chlor-N-propionyl-anilin, 4-Benzolazo-N-chlor-propionanilid, 4-[Propionyl-chlor-amino]-azobenzol $C_{15}H_{14}ON_3Cl$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NCl·CO·C_2H_5. *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Propionylamino-azobenzol (S. 316) zu einer Kaliumdicarbonat enthaltenden Kaliumhypochloritlösung und kühlt auf 0° ab (Ch., *Soc.* **81**, 983). — Dunkelrote Prismen (aus Benzin). F: 57°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol.

4-Benzolazo-N-chlor-N-benzoyl-anilin, 4-[Benzoyl-chlor-amino]-azobenzol $C_{19}H_{14}ON_3Cl$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NCl·CO·C_6H_5. Aus 4-Benzamino-azobenzol (S. 317) in alkoh. Suspension mit einer Kaliumdicarbonat enthaltenden Kaliumhypochloritlösung (Ch., *Soc.* **81**, 983). — Rötlichbraune Prismen (aus Chloroform + Benzin). Schmilzt bei 144° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Benzin.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-N-benzolsulfonyl-anilin, 4-Benzolsulfamino-azobenzol $C_{18}H_{15}O_2N_3S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen der Lösung von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-azobenzol (S. 307) und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in Benzol (HINSBERG, *A.* **272**, 230). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

4-Benzolazo-thionylanilin, 4-Thionylamino-azobenzol $C_{12}H_9ON_3S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:SO$. *B.* Bei ca. 2-tägigem Kochen von 2 Tln. salzsaurem 4-Amino-azobenzol mit 10 Tln. Benzol und 1 Tl. Thionylchlorid (MICHAELIS, *A.* **274**, 251). — Rotviolette Nädelchen. F: 113°. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Schwer löslich in Petroläther, leichter in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

4-Benzolazo-N-nitroso-diphenylamin, Phenyl-[4-benzolazo-phenyl]-nitrosamin, 4-Phenylnitrosamino-azobenzol $C_{18}H_{14}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Anilino-azobenzol (S. 314) mit Isoamylnitrit und Eisessig (WITT, *B.* **12**, 260). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 119,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-nitroso-diphenylamin], 3′-Nitro-4-phenylnitrosamino-azobenzol $C_{18}H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3′-Nitro-4-anilino-azobenzol (S. 315) mit Natriumnitrit in Eisessig (MELDOLA, *Soc.* **45**, 119). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°.

O_2N-substituted: $C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N-nitroso-diphenylamin], 4′-Nitro-4-phenylnitrosamino-azobenzol $C_{18}H_{13}O_3N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4′-Nitro-4-anilino-azobenzol (S. 315) mit Natriumnitrit in Eisessig (M., *Soc.* **45**, 119 Anm. 1). — Braune Krystalle (aus Benzol). Erweicht bei 161° und schmilzt bei 169—170°.

4-p-Toluolazo-anilin, Toluol-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4′-Amino-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Man übergießt p.p′-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) mit der 8—10-fachen Menge Alkohol und gibt etwas mehr als die theoretische Menge salzsauren Anilins hinzu (NIETZKI, *B.* **10**, 664, 666). — Dunkelgelbe, blau schimmernde Nadeln. F: 147°. — $C_{13}H_{13}N_3 + HCl$. Rosenrote Täfelchen. — $2C_{13}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadeln. — $2C_{13}H_{13}N_3 + AgOH$. Goldgelbe Schuppen.

4-p-Toluolazo-N.N-dimethyl-anilin, 4′-Dimethylamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{17}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* In eine Lösung von 6,5 Tln. 100%igen Natriumnitrits und 3,5 Tln. Ätznatron in 46,5 Tln. Wasser gießt man allmählich eine Lösung von 10 Tln. p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) und 11,3 Tln. Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in 31 Tln. Wasser und 20 Tln. Salzsäure (von 21° Bé) (MÖHLAU, *B.* **17**, 1492). Man löst 50 g p-Toluidin in 500 ccm Wasser und 112 ccm 38%iger Salzsäure und diazotiert mit 32 g Natriumnitrit; nach kurzer Zeit gießt man die Diazoniumchloridlösung in eine Lösung von 60 g Dimethylanilin in 300 ccm Wasser und 45 ccm 38%iger Salzsäure und versetzt nach ca. 1 Stde. mit 250 g Natriumacetat (BOYD, *Soc.* **65**, 880). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 168—168,5° (M.), 169° (B.). Destilliert fast unzersetzt (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). — Wird bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in p-Toluidin, 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) und 6-Amino-4′-dimethylamino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 162) gespalten (B.). Beim Erwärmen von 3 Tln. 4′-Dimethylamino-4-methyl-azobenzol mit einem Gemisch von 15 Tln. 100%iger Schwefelsäure und 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit 66% SO_3) auf dem Wasserbade entsteht 4′-Dimethylamino-4-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(2) (S. 333) (NOELTING, *B.* **20**, 2996). — Salze: HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1183. $C_{15}H_{17}N_3 + HCl$. Violett. — $C_{15}H_{17}N_3 + HBr$. Violett. Die Lösung in Chloroform ist violett, die in Aceton carminfarben. — $2C_{15}H_{17}N_3 + H_2SO_4$. Violette Nadeln. Die Lösung in Chloroform ist violett, die in Aceton rot. — $C_{15}H_{17}N_3 + HNO_3$. Violett. Die Lösung in Chloroform ist violett.

[3.5-Dibrom-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 2.6-Dibrom-4′-dimethylamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{15}N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dibrom-toluol-diazoniumchlorid-(4) und Dimethylanilin in Äther (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1184). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. — $C_{15}H_{15}N_3Br_2 + HCl$. Orangefarben. Die Lösung in Chloroform ist gelborange. — $C_{15}H_{15}N_3Br_2 + HBr$. Die Lösung in Chloroform ist hellrot.

$CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[2-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3-Nitro-4'-dimethylamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethylanilin und diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) (NOELTING, *B.* **20**, 2995). — Rote Prismen. F: 146—147°.

$CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

[3-Nitro-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 2-Nitro-4'-dimethylamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Dimethylanilin und diazotiertem 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) (N., *B.* **20**, 2995). — Braunrote Blättchen. F: 159—160°.

$CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

4-p-Toluolazo-N.N-diäthyl-anilin, 4'-Diäthylamino-4-methyl-azobenzol $C_{17}H_{21}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumnitrat und Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) bei Gegenwart von Natriumacetat (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 251). — Orangebraune Blättchen mit schwach violettem Reflex (aus Alkohol). F: 113° (korr.). — $C_{17}H_{21}N_3 + HCl$. Rotorangefarbene Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 179° (korr.). — $C_{17}H_{21}N_3 + H_2SO_4$. Zinnoberrote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179° (korr.).

4-p-Toluolazo-anilinoessigsäure, N-[4-p-Toluolazo-phenyl]-glycin, [4'-Amino-4-methyl-azobenzol]-N-essigsäure $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und N-Phenyl-glycin (Bd. XII, S. 468) (MAI, *B.* **35**, 581). — $NaC_{15}H_{14}O_2N_3$. — $Ba(C_{15}H_{14}O_2N_3)_2$.

[3.5-Dichlor-p-xylol]-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4.6-Dichlor-4'-dimethylamino-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{17}N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dichlor-p-xylol-diazoniumperchlorid-(2) und Dimethylanilin in Eisessig oder Alkohol (ZINCKE, ELLENBERGER, *A.* **339**, 214). — Orangerote Nadeln. F: 121°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

$C_6H(CH_3)_2Cl_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

[3.5-Dinitro-p-xylol]-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4.6-Dinitro-4'-dimethylamino-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{17}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4.6-Dinitro-2.5-dimethyl-phenylnitramin (Syst. No. 2219) mit Nitrit und Säure und Kuppeln der hierbei entstandenen (nicht isolierten) Diazoverbindung mit Dimethylanilin (Z., E., *A.* **339**, 209). — Rotbraune Blättchen (aus viel Eisessig). F: 220°.

$C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

4-α-Naphthalinazo-N.N-dimethyl-anilin $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumsalz und Dimethylanilin in wäßrig-alkoholischer Lösung (BISCHOFF, *B.* **23**, 1908). — Prismen (aus Aceton), die im auffallenden Licht fast schwarz, im durchfallenden rubinrot erscheinen. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Aceton. In konz. Schwefelsäure violett löslich.

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

4-α-Naphthalinazo-N.N-diäthyl-anilin $C_{20}H_{21}N_3 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid mit Diäthylanilin bei Gegenwart von Natriumacetat (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 252). — Grüne Blättchen (aus Eisessig). F: 108° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, Methylalkohol, Chloroform und Eisessig. — $C_{20}H_{21}N_3 + H_2SO_4$. Bräunliche Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 189,5° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, schwer in Chloroform; reichlich löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

4-β-Naphthalinazo-N.N-dimethyl-anilin $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und Dimethylanilin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1373). — Gelbbraune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 174°.

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

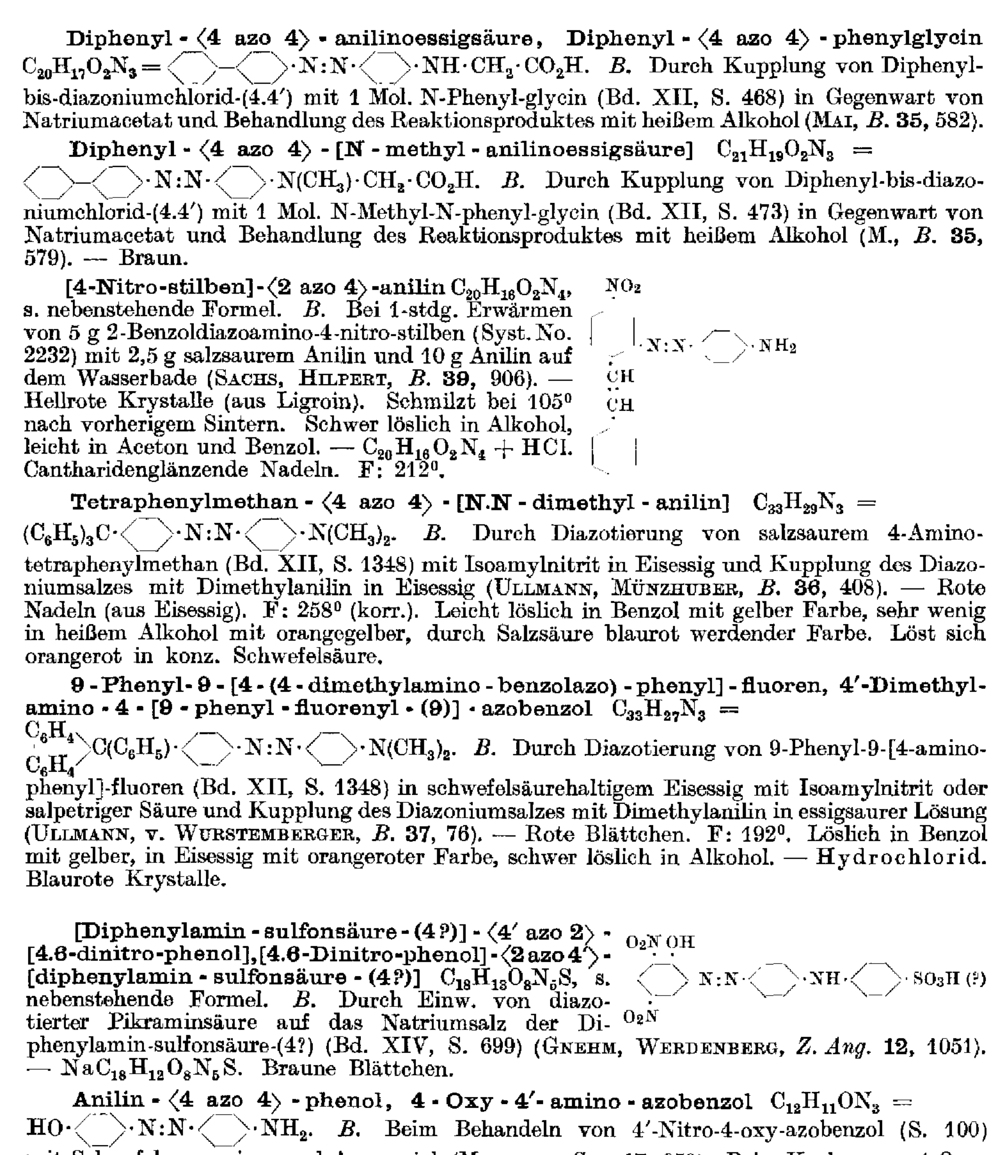
4-β-Naphthalinazo-N.N-diäthyl-anilin $C_{20}H_{21}N_3 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und Diäthylanilin bei Gegenwart von Natriumacetat (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 253). — Dunkelbraune bezw. braunrote Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin oder Nitrobenzol). F: 137,6° (korr.) (G., B.). — $C_{20}H_{21}N_3 + HCl$. Goldbraune Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 174° (korr.) (G., B.). Schwer löslich in Petroläther, Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, leichter in Alkohol, Chloroform, Eisessig (G., B.). Bindet bei gewöhnlicher Temperatur noch weitere 4 Mol. Chlorwasserstoff (KAUFLER, KUNZ, *B.* **42**, 391). — $C_{20}H_{21}N_3 + H_2SO_4$. Goldbraune Blättchen. F: 171° (korr.) (G., B.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Diphenyl - ⟨4 azo 4⟩ - anilinoessigsäure, Diphenyl - ⟨4 azo 4⟩ - phenylglycin $C_{20}H_{17}O_2N_3 = \bigcirc - \bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kupplung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) mit 1 Mol. N-Phenyl-glycin (Bd. XII, S. 468) in Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißem Alkohol (MAI, *B.* **35**, 582).

Diphenyl - ⟨4 azo 4⟩ - [N - methyl - anilinoessigsäure] $C_{21}H_{19}O_2N_3 = \bigcirc - \bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kupplung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) mit 1 Mol. N-Methyl-N-phenyl-glycin (Bd. XII, S. 473) in Gegenwart von Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißem Alkohol (M., *B.* **35**, 579). — Braun.

[4-Nitro-stilben]-⟨2 azo 4⟩-anilin $C_{20}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von 5 g 2-Benzoldiazoamino-4-nitro-stilben (Syst. No. 2232) mit 2,5 g salzsaurem Anilin und 10 g Anilin auf dem Wasserbade (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 906). — Hellrote Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt bei 105° nach vorherigem Sintern. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton und Benzol. — $C_{20}H_{16}O_2N_4 + HCl$. Cantharidenglänzende Nadeln. F: 212°.



Tetraphenylmethan - ⟨4 azo 4⟩ - [N.N - dimethyl - anilin] $C_{33}H_{29}N_3 = (C_6H_5)_3C \cdot \bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von salzsaurem 4-Amino-tetraphenylmethan (Bd. XII, S. 1348) mit Isoamylnitrit in Eisessig und Kupplung des Diazoniumsalzes mit Dimethylanilin in Eisessig (ULLMANN, MÜNZHUBER, *B.* **36**, 408). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 258° (korr.). Leicht löslich in Benzol mit gelber Farbe, sehr wenig in heißem Alkohol mit orangegelber, durch Salzsäure blaurot werdender Farbe. Löst sich orangerot in konz. Schwefelsäure.

9 - Phenyl - 9 - [4 - (4 - dimethylamino - benzolazo) - phenyl] - fluoren, 4′-Dimethyl-amino - 4 - [9 - phenyl - fluorenyl - (9)] - azobenzol $C_{33}H_{27}N_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{C_6H_4} > C(C_6H_5) \cdot \bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von 9-Phenyl-9-[4-amino-phenyl]-fluoren (Bd. XII, S. 1348) in schwefelsäurehaltigem Eisessig mit Isoamylnitrit oder salpetriger Säure und Kupplung des Diazoniumsalzes mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **37**, 76). — Rote Blättchen. F: 192°. Löslich in Benzol mit gelber, in Eisessig mit orangeroter Farbe, schwer löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Blaurote Krystalle.

[Diphenylamin - sulfonsäure - (4?)] - ⟨4′ azo 2⟩ - [4.6-dinitro-phenol], [4.6-Dinitro-phenol] - ⟨2 azo 4′⟩ - [diphenylamin - sulfonsäure - (4?)] $C_{18}H_{13}O_8N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von diazotierter Pikraminsäure auf das Natriumsalz der Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (Bd. XIV, S. 699) (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* **12**, 1051). — $NaC_{18}H_{12}O_8N_5S$. Braune Blättchen.

O_2N OH — $\bigcirc$ N:N·$\bigcirc$·NH·$\bigcirc$·SO_3H (?) — O_2N

Anilin - ⟨4 azo 4⟩ - phenol, 4 - Oxy - 4′ - amino - azobenzol $C_{12}H_{11}ON_3 = HO \cdot \bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot NH_2$. *B.* Beim Behandeln von 4′-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 100) mit Schwefelammonium und Ammoniak (MELDOLA, *Soc.* **47**, 659). Beim Kochen von 4-Oxy-4′-acetamino-azobenzol (S. 323) mit 20 Tln. 20%iger Salzsäure (HEWITT, THOMAS, *Soc.* **95**, 1294). — Krystalle. F: ca. 185° (Zers.) (H., TH.), 186° (MELDOLA, WILLIAMS, *Chem. N.* **80**, 263). Leicht löslich in Alkohol (ME.). Die Lösungen in neutralen Mitteln sind gelb, in verd. Salzsäure rot, in konz. Salzsäure orange (H., TH.). Absorptionsspektren: H., TH. — Liefert bei der Oxydation mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure Chinon und 1-Amino-benzol-diazoniumchromat-(4) (Syst. No. 2203) (ME., WI.; ME., EYNON, *Soc.* **87**, 2). — $C_{12}H_{11}ON_3 + 2\,HCl$. Dunkelroter Niederschlag (H., TH.). — $2\,C_{12}H_{11}ON_3 + H_2SO_4 + 3\,H_2O$. Schuppen. Schwer löslich (ME., WI.). — $2\,C_{12}H_{11}ON_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Schwarze Schuppen (ME.).

[N.N - Dimethyl - anilin] - ⟨4 azo 4⟩ - phenol, Phenol - ⟨4 azo 4⟩ - [N.N - dimethyl-anilin], 4 - Oxy - 4′ - dimethylamino - azobenzol $C_{14}H_{15}ON_3 = HO \cdot \bigcirc \cdot N:N \cdot \bigcirc \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in verd. Salzsäure und Kupplung mit Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141), gelöst in verd. Essigsäure, bei Gegenwart von Natriumacetat (HEWITT, THOMAS, *Soc.* **95**, 1296). — Rote

Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204° (Zers.). Löslich in verd. Salzsäure mit fuchsinroter Farbe. Absorptionsspektren: H., TH. — $C_{14}H_{15}ON_3 + HCl$. Dunkelgefärbt.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Methoxy-4'-dimethylamino-azobenzol $C_{15}H_{17}ON_3$ = $CH_3\cdot O\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit und Kupplung mit Dimethylanilin in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (VORLÄNDER, *B.* **40**, 1419; HEWITT, THOMAS, *Soc.* **95**, 1297). — Orangefarbene Prismen (aus Pyridin) oder braune Tafeln und Nadeln (aus Alkohol) (H., TH.). F: 161° (H., TH.). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren der Schmelze vgl. Vo. Die neutralen Lösungen sind gelb, die Lösungen in verd. Säuren violettrot, die in konz. Säuren orangefarben (H., TH.). Absorptionsspektren: H., TH.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-phenol-acetat, Phenolacetat-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Acetoxy-4'-dimethylamino-azobenzol $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-4'-dimethylamino-azobenzol (S. 322) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (H., TH., *Soc.* **95**, 1296). — Braune Tafeln (aus Alkohol). F: 137°.

Jodmethylat des [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-phenols, Phenol-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin-jodmethylat], 4-Oxy-4'-dimethylamino-azobenzol-jodmethylat $C_{15}H_{18}ON_3I$ = $HO\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Man erhitzt 4-Oxy-4'-dimethylamino-azobenzol (S. 322) mit Dimethylsulfat auf 100° und setzt das Reaktionsprodukt in wäßr. Lösung mit Jodkalium um (H., TH., *Soc.* **95**, 1296). — Schwarze Schuppen (aus Alkohol). Die gelbe Lösung in Wasser wird durch verd. Salzsäure nicht verändert, durch konz. Salzsäure aber orange gefärbt.

Jodmethylat des [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-phenol-methyläthers, Anisol-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin-jodmethylat], 4-Methoxy-4'-dimethylamino-azobenzol-jodmethylat $C_{16}H_{20}ON_3I$ = $CH_3\cdot O\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot N(CH_3)_3I$. *B.* Man erhitzt 4-Methoxy-4'-dimethylamino-azobenzol (s. o.) mit Dimethylsulfat auf 100° und setzt das Reaktionsprodukt in wäßr. Lösung mit Jodkalium um (H., TH., *Soc.* **95**, 1298). — Die gelbe wäßrige Lösung wird durch verd. Salzsäure nicht verändert, durch konz. Salzsäure aber orange gefärbt.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-phenol, 4-Oxy-4'-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_3$ = $HO\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit und Kupplung mit Phenol in Gegenwart von Natriumcarbonat (HEWITT, THOMAS, *Soc.* **95**, 1294). Neben 4-Acetoxy-4'-acetamino-azobenzol (s. u.), beim Behandeln von 4-Oxy-4'-amino-azobenzol (S. 322) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, WILLIAMS, *Chem. N.* **80**, 263). — Rotbraune Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 198° (unkorr.) (H., TH.), 203° (M., W.). — Liefert beim Kochen mit $20^0/_0$iger Salzsäure 4-Oxy-4'-amino-azobenzol (H., TH.).

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-phenol-acetat, 4-Acetoxy-4'-acetamino-azobenzol $C_{16}H_{15}O_3N_3$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot$⟨ ⟩$\cdot N:N\cdot$⟨ ⟩$\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben 4-Oxy-4'-acetamino-azobenzol (s. o.), beim Behandeln von 4-Oxy-4'-amino-azobenzol (S. 322) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MELDOLA, WILLIAMS, *Chem. N.* **80**, 263). — Orangefarbene Schuppen. F: 236—237°.

Anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) mit ammoniakalischem Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* **47**, 663). Beim allmählichen Eintragen von 1-Amino-benzol-diazoniumchromat-(4) (Syst. No. 2203) in eine Lösung von β-Naphthol in verd. Natronlauge (MELDOLA, EYNON, *Soc.* **87**, 3; *Chem. N.* **91**, 5). — Bronzefarben. Löst sich in Alkohol orangefarben; löslich in siedendem Toluol und Eisessig (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot (M.).

OH
·N:N·⟨ ⟩ NH_2

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) mit β-Naphthol (Höchster Farbw., D. R. P. 87585; *Frdl.* **4**, 812). — Schwarzblaue Krystalle (aus Toluol). Unlöslich in Wasser.

OH
·N:N·⟨ ⟩·$N(CH_3)_2$

Hydroxymethylat $C_{19}H_{21}O_2N_3$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Entsteht in Form seiner Salze aus den Salzen des Trimethyl-[4-amino-phenyl]-ammoniumhydroxyds

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11. § 12a.

(Bd. XIII, S. 75) durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol (Höchster Farbw., D. R. P. 87584; *Frdl.* 4, 811). Das Jodid entsteht durch Erwärmen von [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 323) mit Methyljodid unter Druck auf 90—100° (Hö. Fa., D. R. P. 87585; *Frdl.* 4, 812). — Salze: H. F., D. R. P. 87585. Chlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid. Orangegelb. Löslich in Wasser. — Zinkchlorid-Doppelsalz. Orangerote Nadeln.

Diphenylamin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Diphenyl-amin-diazoniumsulfat-(4) (Syst. No. 2203) (Bamberger, Büsdorf, Sand, *B.* **31**, 1516) oder dem entsprechenden Chlorid (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **93**, 613) mit β-Naphthol. Aus 4-Diazo-diphenylamin $C_{12}H_9N_3$ (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Pyridin (Mo., Mi.). — Bräunlichschwarze Blättchen (aus Benzol). F: 168—170° (Mo., Mi.), 164—165° (Ba., Bü., S.).

OH
·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩

[2′-Nitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2′-Nitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 78) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **93**, 613). Aus 2′-Nitro-4-diazo-diphenylamin $C_{12}H_8O_2N_4$ (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin (Mo., Mi.). — Roter Niederschlag (aus Benzol durch Petroläther). Schwärzt sich bei 130° und schmilzt bei 158—160°. Löst sich karmoisinrot in konz. Schwefelsäure.

OH NO₂
·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩

[4′-Nitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4′-Nitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 79) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 612). Aus 4′-Nitro-4-diazo-diphenylamin $C_{12}H_8O_2N_4$ (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin (Mo., Mi.). — Schwarze Prismen (aus Benzol). F: 266°. Löst sich karmoisinrot in konz. Schwefelsäure.

OH
·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩·NO₂

[2′.4′-Dinitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{15}O_5N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2′.4′-Dinitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 79) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 610). Aus 2′.4′-Dinitro-4-diazo-diphenylamin $C_{12}H_7O_4N_5$ (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin (Mo., Mi.). — Rote Prismen (aus Toluol). F: 233—235°. Etwas löslich in Benzol und Toluol. Löst sich purpurrot in konz. Schwefelsäure.

OH NO₂
·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩·NO₂

[N-Pikryl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), [2′.4′.6′-Trinitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{14}O_7N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2′.4′.6′-Trinitro-4-diazo-diphenylamin $C_{12}H_6O_6N_6$ (Syst. No. 2203) mit β-Naphthol in Pyridin (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 609). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Toluol + Alkohol). Schwärzt sich bei 190° und schmilzt bei 217°.

OH NO₂
·N:N·⟨ ⟩·NH·⟨ ⟩·NO₂
NO₂

[N-Benzyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von N-Benzyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 82) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Meldola, Coste, *Soc.* **55**, 596). — Warzen mit grünem Metallglanze (aus Alkohol + Chloroform). F: ca. 124°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Chloroform mit orangebrauner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

OH
·N:N·⟨ ⟩·NH·CH₂·C₆H₅

Acetanilid-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 323) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (Meldola, Eynon, *Soc.* **87**, 3; *Chem. N.* **91**, 5). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 259—260°.

OH
·N:N·⟨ ⟩·NH·CO·CH₃

[N-Benzoyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzoyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 98) durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **87**, 934). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 211°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot.

OH
·N:N·⟨ ⟩·NH·CO·C₆H₅

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[N-Methyl-N-benzoyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Methyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 98) durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, ALCOCK, *Soc.* **95**, 1325). — Dunkelrote Krystalle mit grünem Glanz (aus Alkohol). F: 152°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelkarmoisinroter Farbe.

(Formel: $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$)

[N-Äthyl-N-benzoyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{25}H_{21}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung. — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 174—175°; löslich in Alkohol und Essigester; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelpurpurroter Farbe (M., A., *Soc.* **95**, 1325).

Succinanilsäure-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{17}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von [4-Amino-phenyl]-succinamidsäure (Bd. XIII, S. 100) in verd. Salzsäure und Kuppeln des Diazoniumchlorids mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 932). — Krystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 230—231°.

(Formel: $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$)

[N-Methansulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von N-Methansulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, PICKARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **97** [1910], 63). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 244—246°. Fast unlöslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

(Formel: $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_3$)

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{22}H_{17}O_3N_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) durch Diazotierung und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 82). — Scharlachrote Nadeln. F: 239°.

[N-p-Toluolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von N-p-Toluolsulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 1305). Aus N-p-Toluolsulfonyl-4-diazo-anilin $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N_3C_6H_4$ (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Pyridin (Mo., Mi.). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 220°. In konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe löslich.

[N-(Toluol-ω-sulfonyl)-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-[Toluol-ω-sulfonyl]-4-diazo-anilin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot N_3C_6H_4$ (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Pyridin (MORGAN, PICKARD, *Soc.* **97** [1910], 57). Durch Behandlung von N-[Toluol-ω-sulfonyl]-4-diazo-anilin mit Salzsäure und Kupplung des entstandenen Diazoniumchlorids mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., P.). — Rotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 211°.

{N-[m-Xylol-sulfonyl-(4)]-anilin}-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{21}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von N-[m-Xylol-sulfonyl-(4)]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) und Kupplung der Diazoverbindung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 1308). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 160—161°.

(Formel: $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$)

N.N'-Methandisulfonyl-bis-[anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{33}H_{26}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Methandisulfonyl-bis-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) durch Diazotierung und Kupplung des Bisdiazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, PICKARD, MICKLETHWAIT, *Soc.* **97** [1910], 60). Aus N.N'-Methandisulfonyl-bis-[4-diazo-anilin] $CH_2(SO_2 \cdot N_3C_6H_4)_2$ (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in Pyridin (Mo., P., Mi.). — Rotes Pulver. F: 272°. Schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

(Formel: $[HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2-]_2CH_2$)

{N-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-anilin}-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{26}H_{27}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von N-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) und Kupplung des Diazoniumsalzes mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 78). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). F: 192°.

(Formel: $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13}<^{CO}_{CH_2}$)

N.N'-[m-Benzol-disulfonyl]-bis-[anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{38}H_{28}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von m-Benzoldisulfonyl-bis-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) und Kupplung der Diazoverbindung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 1309). — Hellrotes Pulver (aus siedendem Eisessig). F: 269—271° (Zers.). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

N.N'.N''-[Benzol-trisulfonyl-(1.3.5)]-tris-[anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{54}H_{39}O_9N_9S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verreiben von N.N'.N''-[Benzol-trisulfonyl-(1.3.5)]-tris-[4-diazo-anilin] (Syst. No. 2203) mit β-Naphthol und Pyridin (MORGAN, PICKARD, *Soc.* **97** [1910], 56). Durch Behandlung von N.N'.N''-[Benzol-trisulfonyl-(1.3.5)]-tris-[4-diazo-anilin] mit Salzsäure und Kupplung des entstandenen Diazoniumchlorids mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi.). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 265—266°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot.

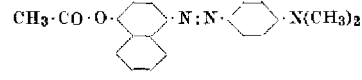
[N-Benzolsulfonyl-N-methyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenst. Formel. *B.* Man diazotiert N-Benzolsulfonyl-N-methyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) und kuppelt die Diazoverbindung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 86). — Rote Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 162,5°. Unlöslich in Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) mit Schwefelammonium in verd. Natronlauge (MELDOLA, *Soc.* **47**, 662). — Dunkelbraunes Pulver. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Toluol und Eisessig, schwer in heißem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) in verd. Salzsäure und Kupplung des Diazoniumsalzes mit α-Naphthol in alkal. Lösung (FOX, HEWITT, *Soc.* **93**, 341). — Dunkelbraune Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 159°. Absorptionsspektrum: F., H. — $C_{18}H_{17}ON_3 + HCl$. Metallisch glänzende Nadeln. Löslich in Wasser mit brauner Farbe. — $C_{18}H_{17}ON_3 + 2HCl$. Purpurfarbener Niederschlag. — $C_{18}H_{17}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-äthyläther $C_{20}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (s. o.) in verd. Natronlauge mit der äquimolekularen Menge Diäthylsulfat (F., H., *Soc.* **93**, 343). — Dunkle Prismen (aus Chloroform). F: 216° (Zers.). Absorptionsspektrum: F., H. — $C_{20}H_{21}ON_3 + 2HCl$. Fast schwarze Nadeln. — $2C_{20}H_{21}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Bei Zusatz der Lösung der Base in verd. Salzsäure zur alkoh. Lösung von Platinchlorid (F., H.). Brauner Niederschlag. — $C_{20}H_{21}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung der Base in konz. Salzsäure mit Platinchlorid (F., H.). Fast schwarze Nadeln.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-acetat $C_{20}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (F., H., *Soc.* **93**, 342). — Rotes Krystallpulver (aus Chloroform + Petroläther). F: 245—247°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln mit brauner Farbe.



[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1)-benzoat $C_{25}H_{21}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (F., H., *Soc.* **93**, 342). — Roter Niederschlag (aus Chloroform durch Petroläther). Sintert bei 183° und schmilzt bei 199° unter Zersetzung.

Jodmethylat des [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthols-(1) $C_{19}H_{20}ON_3I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) (s. o.) und Methyljodid in Methyl-

alkohol (F., H., *Soc.* **93**, 342). — Fast schwarze Prismen. Löslich in neutralen Mitteln mit brauner, in konz. Säuren mit purpurroter Farbe. Absorptionsspektrum: F., H.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 7⟩-naphthol-(2), [Naphthol-(2)]-⟨7 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 7-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 684) in alkoh. Lösung mit Isoamylnitrit und Salzsäure und Kupplung des Diazoniumchlorids mit Dimethylanilin (KAUFLER, KARRER, *B.* **40**, 3267). — Braunrot. Leicht löslich in Pyridin, Anilin und Dimethylanilin, weniger löslich in Nitrobenzol und Anisol. Löslich in Säuren mit roter, in Alkalien mit gelber Farbe.

HO·$C_{10}H_6$·N:N·C_6H_4·N(CH$_3$)$_2$

Anilin-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-4'-amino-azobenzol $C_{12}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-resorcin (S. 181), gelöst in Natronlauge, mit Schwefelammonium in der Kälte (MELDOLA, *Soc.* **47**, 660). — Braun, krystallinisch. Schwer löslich in kochendem Alkohol. — $2C_{12}H_{11}O_2N_3 + H_2SO_4$. Schuppen. — $2C_{12}H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braunes amorphes Pulver.

(OH)HO·C_6H_3·N:N·C_6H_4·NH$_2$

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-resorcin, 2.4-Dioxy-4'-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) mit Resorcin (Bd. VI, S. 796) (Höchster Farbw., D. R. P. 87585; *Frdl.* **4**, 812). — Schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser.

(OH)HO·C_6H_3·N:N·C_6H_4·N(CH$_3$)$_2$

Hydroxymethylat $C_{15}H_{19}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in Form seiner Salze aus den Salzen des Trimethyl-[4-amino-phenyl]-ammoniumhydroxyds (Bd. XIII, S. 75) durch Diazotierung und Kupplung der Diazoverbindung mit Resorcin (Bd. VI, S. 796) (Höchster Farbw., D. R. P. 87584, 87585; *Frdl.* **4**, 811, 812). Das Jodid entsteht beim Kochen des [N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-resorcins (s. o.) mit der entsprechenden Menge Methyljodid in Benzollösung (H. F., D. R. P. 87585). — Chlorid. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Gelbe Nadeln.

(OH)HO·C_6H_3·N:N·C_6H_4·N(CH$_3$)$_3$·OH

[N.N-Diäthyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-[2.3-dioxy-naphthalin] $C_{20}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Amino-diäthylanilin (Bd. XIII, S. 75) mit 2.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 982) (H. F., D. R. P. 87585; *Frdl.* **4**, 812). — Schwarze Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

(HO)(OH)$C_{10}H_5$·N:N·C_6H_4·N(C$_2$H$_5$)$_2$

Hydroxymethylat $C_{21}H_{25}O_3N_3 = (HO)_2C_{10}H_5·N:N·C_6H_4·N(CH_3)(C_2H_5)_2·OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von [N.N-Diäthyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-[2.3-dioxy-naphthalin] (s. o.) mit Methyljodid unter Druck auf ca. 100° (H. F., D. R. P. 87585; *Frdl.* **4**, 812). — Chlorid. Braunes Pulver. Löslich in heißem Wasser mit brauner Farbe; unlöslich in Alkohol. — Jodid. Violettbraunglänzende Krystalle (aus Wasser).

[2-Nitro-benzaldehyd]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{15}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd-diazoniumchlorid-(4) und Dimethylanilin, gelöst in verd. Essigsäure (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2755). — Rote Täfelchen (aus Essigsäure). F: 219—220°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien.

OHC·C_6H_3(O$_2$N)·N:N·C_6H_4·N(CH$_3$)$_2$

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-4-acetyl-azobenzol $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3·CO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-acetophenon (Bd. XIV, S. 46) in verd. Salzsäure und Kupplung mit Dimethylanilin, gelöst in verd. Salzsäure (TORREY, MC PHERSON, *Am. Soc.* **31**, 580). — Rote Krystalle (aus Chloroform + heißem Alkohol). F: 203—204°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Aceton; schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Salzsäure mit dunkelroter Farbe. — $C_{16}H_{17}ON_3 + HCl$. Purpurfarbene Krystalle.

Oxim $C_{16}H_{18}ON_4 = CH_3·C(:N·OH)·C_6H_4·N:N·C_6H_4·N(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Acetophenonazodimethylanilin (s. o.) mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat (T., MCPH., *Am. Soc.* **31**, 581). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 242—243°.

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4'-Diäthylamino-4-acetyl-azobenzol $C_{18}H_{21}ON_3 = CH_3·CO·C_6H_4·N:N·C_6H_4·N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-acetophenon in verd. Salzsäure und Kupplung mit Diäthylanilin, gelöst in verd. Salzsäure (T., MCPH., *Am. Soc.* **31**, 581). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163°. Löslich in

Eisessig, Aceton, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol, heißem Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in verdünnten Säuren mit karmoisinroter Farbe.

Oxim $C_{18}H_{22}ON_4 = CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von Acetophenonazodiäthylanilin (S. 327) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in alkoh. Lösung (T., McPh., *Am. Soc.* **31**, 582). — F: 199—200°.

Acetophenon-⟨4 azo 4⟩-diphenylamin, 4′-Anilino-4-acetyl-azobenzol $C_{20}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-acetophenon in verd. Salzsäure und Kupplung mit Diphenylamin, gelöst in Eisessig (T., McPh., *Am. Soc.* **31**, 582). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 184—185°. Löslich in Äther, Aceton, Benzol, heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

α-[4-Acetamino-benzolazo]-α-benzoyl-aceton $C_{18}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-[4-acetamino-phenylhydrazono]-α-phenyl-butan $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$, Bd. XV, S. 652.

Anthrachinon-⟨2 azo 4⟩-[N-methyl-anilin] $C_{21}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 191) in Eisessig-Salzsäure mit Isoamylnitrit und Kupplung mit Methylanilin (Bd. XII, S. 135) in wäßr. Alkohol (Kaufler, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 471; *C.* **1904** I, 289). — Violettbraune Plättchen (aus Isoamylalkohol). F: 202—204°.

CO CO $\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$

Anthrachinon-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{22}H_{17}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von 2-Amino-anthrachinon in Eisessig-Salzsäure mit Isoamylnitrit und Kupplung des Diazoniumchlorids mit Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in wäßr. Alkohol (K., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 471; *C.* **1904** I, 289). — Braune Nadeln (aus Anisol). F: 264—266°. Etwas löslich in Benzol, heißem Isoamylalkohol, Eisessig, Anisol.

N-Phenyl-N′-[4-acetamino-phenyl]-C-phenyl-formazan, N-Phenyl-N′-[4-acetamino-phenyl]-formazylbenzol, IIIp- bezw. IIp-Acetamino-formazylbenzol[1]) $C_{21}H_{19}ON_5 = \frac{CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N}{C_6H_5\cdot NH\cdot N}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $\frac{CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N}{C_6H_5\cdot N:N}{>}C\cdot C_6H_5$. Zur Formulierung vgl. v. Pechmann, *B.* **28**, 876; Lapworth, *Soc.* **83**, 1119. — *B.* Man diazotiert N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in Salzsäure mit Natriumnitrit und gibt die Diazoniumchloridlösung gleichzeitig mit einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 134) oder Phenylglyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 350) zu alkoh. Kalilauge (Wedekind, *B.* **32**, 1919). — Rotschwarzes krystallinisches Pulver (aus Aceton + Wasser). F: 212—213°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig.

[4-Amino-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_7H_8ON_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Chinon-imid-semicarbazon $HN:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Bd. VII, S. 629.

[4-Amino-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{13}H_{12}ON_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chinon-imid-phenylsemicarbazon $HN:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 380.

[4-Anilino-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 1-Anilino-benzol-diazocyanid-(4), Diphenylamin-diazocyanid-(4) $C_{13}H_{10}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$. *B.* Durch Eintragen von festem 1-Anilino-benzol-diazoniumsulfat-(4) (Syst. No. 2203) in eine konzentrierte wäßrige Kaliumcyanidlösung (Hantzsch, *B.* **35**, 895). — Rote Blättchen (aus Äther). F: 129°. Löslich in organischen Solvenzien.

[4-Benzamino-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_{14}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ ist desmotrop mit Chinon-benzoylimid-semicarbazon $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Bd. IX, S. 210.

[4-Benzamino-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{20}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chinon-benzoylimid-phenylsemicarbazon $C_6H_5\cdot CO\cdot N:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 380.

[4-Benzamino-benzolazo]-ameisensäure-nitril, 1-Benzamino-benzol-diazocyanid-(4), N-Benzoyl-anilin-diazocyanid-(4) $C_{14}H_{10}ON_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$. *B.* Aus 1-Benzamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) und Kalium-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung vgl. S. 5.

cyanid in Wasser (MORGAN, ALCOCK, *Soc.* **95**, 1324). — Orangefarben. Reagiert nicht mit alkal. β-Naphthollösung.

[4-Ureido-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_8H_9O_2N_5 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ ist desmotrop mit Chinon-ureid-semicarbazon $H_2N \cdot CO \cdot N:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. VII, S. 630.

[4-(ω-Phenyl-ureido)-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_{14}H_{13}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ ist desmotrop mit Chinon-anilinoformylimid-semicarbazon (Chinon-phenylureid-semicarbazon) $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. XII, S. 355.

[4-(ω-Phenyl-ureido)-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{20}H_{17}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Chinon-phenylureid-phenylsemicarbazon $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N:C_6H_4:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 380.

Benzoesäure-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 310) in alkoh. Lösung mit Salzsäure und Natriumnitrit und Kupplung der Diazoverbindung mit Dimethylanilin, gelöst in salzsäurehaltigem Alkohol (RUPP, LOOSE, *B.* **41** 3906). — Zur *Darst.* vgl.: Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 366 — Violette Nadeln (aus heißem Eisessig + Wasser); leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; alkalische und neutrale Lösungen sind schwach gelblich, saure violettrot (R., L.). Über die Verwendung als Indicator (Methylrot) vgl. R., L.,

CO_2H / ⟨⟩·N:N·⟨⟩·$N(CH_3)_2$

Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-anilin, 4'-Amino-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Elektrolyse eines Gemenges von 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) und 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) in Gegenwart von Alkali an Quecksilber- oder Platinelektroden (LÖB, *B.* **31**, 2204). — Schwach rotgelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

HO_2C / ⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH_2

Benzoesäure-⟨3 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) (Syst. No. 2201) und Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) (GRIESS, *B.* **10**, 527). Durch Elektrolyse eines Gemenges von N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 714) und 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) in alkal. Lösung an Quecksilber- oder Platinelektroden (LÖB, *B.* **31**, 2205). — Gelbrote Warzen (aus Alkohol).

HO_2C / ⟨⟩·N:N·⟨⟩·$N(CH_3)_2$

Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(4) $C_{15}H_{15}O_2N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure und Dimethylanilin (HANTZSCH, *B.* **41**, 1194). — $NaC_{15}H_{14}O_2N_3$. Orange. — $C_{15}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Violette Nädelchen (aus wäßr. Salzsäure).

Benzoesäure-⟨4 azo 4⟩-[N-methyl-anilinoessigsäure], [4'-Methylamino-azobenzol-carbonsäure-(4)]-N-essigsäure $C_{16}H_{15}O_4N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure und Methylanilinoessigsäure (Bd. XII, S. 473) (MAI, *B.* **35**, 579). — Rotbraune Krystalle (aus 50%igem Alkohol). — $BaC_{16}H_{13}O_4N_3$.

Anilin-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure[1], **4-Oxy-4'-amino-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{13}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung des Natriumsalzes der 4-Oxy-4'-nitro-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 247) mit Schwefelammonium und Ammoniak (MELDOLA, *Soc.* **47**, 667). Man diazotiert N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit, kuppelt das Diazoniumchlorid mit Salicylsäure (Bd. X, S. 43) in Sodalösung und verseift die entstandene 4-Oxy-4'-acetamino-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 330) mit Schwefelsäure von 66° Bé (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 46737; *Frdl.* **2**, 450; GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310) oder Natronlauge (B. A. S. F., D. R. P. 76816; *Frdl.* **3**, 1004). — Farblose Nadeln oder graustichiges krystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 230° (Zers.) (GR., GU.), 219—220° (Schwärzung) (M.). Leicht löslich in heißem Alkohol mit orangeroter Farbe (M.). Löslich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe; die alkoh. Lösung wird mit Salzsäure rot (M.). — Gibt bei Behandlung des Natriumsalzes mit Phosgen (Bd. III, S. 13) Carbanilid-4.4'-bis-[⟨azo 5⟩-salicylsäure] (S. 330) (B. A. S. F., D. R. P. 46737; GR., GU.). Einwirkung von Thiophosgen (Bd. III, S. 34) und Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197) bei Gegenwart von Alkali: B. A. S. F., D. R. P. 46737. Überführung in eine Diazoverbindung und Kupplung derselben mit 2.4-Diamino-azobenzol (Chrysoidin) (S. 383) und 2.4-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 386) zu braunen Farbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 76816.

HO_2C / HO·⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH_2

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Acetanilid-⟨4 azo 5⟩-salicylsäure[1], **4-Oxy-4'-acetamino-azobenzol-carbonsäure-(3)** $C_{15}H_{13}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) und Kupplung der Diazoverbindung mit Salicylsäure (Bd. X, S. 43) in alkal. Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 46737; *Frdl.* **2**, 450; GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310). — Bräunlichgelbes krystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 245° (Zers.) (GR., GU.).

HO_2C; $HO \cdot C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

Acetanilid-⟨4 azo 5⟩-[2-acetoxy-benzoesäure], 4-Acetoxy-4'-acetamino-azobenzol-carbonsäure-(3) $C_{17}H_{15}O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 200° (Zers.) (GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310).

Carbanilid-4.4'-bis-[⟨azo 5⟩-salicylsäure][1] $C_{27}H_{20}O_7N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Oxy-4'-amino-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 329) mit Phosgen (Bd. III, S. 13) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 46737; *Frdl.* **2**, 450; GRANDMOUGIN, GUISAN, *C.* **1908** II, 310). Durch Diazotierung von N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 101) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit und Kupplung des Diazoniumsalzes mit Salicylsäure (Bd. X, S. 43) in alkal. Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 47902; *Frdl.* **2**, 453). — In konz. Schwefelsäure orangefarben löslich. — Findet unter der Bezeichnung Baumwollgelb G (*Schultz, Tab.* No. 296) Verwendung.

$[HO \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH-]_2CO$

α-[4-Acetamino-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-acetamino-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester, Bd. XV, S. 652.

α-[4-Acetamino-benzolazo]-benzoylessigsäure-äthylester $C_{19}H_{19}O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu β-Oxo-α-[4-acetamino-phenylhydrazono]-β-phenyl-propionsäure-äthylester, Bd. XV, S. 653.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-anilin, 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{11}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von „methylanilin-ω-sulfonsaurem Natrium" $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (Bd. XII, S. 184) und Natriumacetat mit einer Lösung von m-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und erwärmt mit Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Orangebraunes Krystallpulver.

HO_3S; $C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-diphenylamin, 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{18}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) in alkoholisch-salzsaurer Lösung und m-Diazobenzolsulfonsäure (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 687). — Taucht man mit einer Lösung des Natriumsalzes getränktes Papier in eine mineralsäurehaltige Flüssigkeit, so nimmt das Papier beim Trocknen Violettfärbung an; durch organische Säuren wird diese Reaktion nicht bewirkt (LINDER, *C.* **1908** II, 197). — Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure: P., *Z. Ang.* **9**, 687. Verschmelzung mit Resorcin: P., *Ch. Z.* **28**, 769. — Das Natriumsalz findet unter der Bezeichnung Metanilgelb Verwendung als Farbstoff (*Schultz, Tab.* No. 134).

HO_3S; $C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-[N-methyl-anilinoessigsäure], [4'-Methylamino-azobenzol-sulfonsäure-(3)]-N-essigsäure $C_{15}H_{15}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von m-Diazobenzolsulfonsäure auf salzsaure Methylanilinoessigsäure (Bd. XII, S. 473) (MAI, *B.* **35**, 578). Braune Krystalle (aus Wasser). — Das Hydrochlorid wird durch Wasser dissoziiert. — $Na_2C_{15}H_{13}O_5N_3S$. — $BaC_{15}H_{13}O_5N_3S$.

HO_3S; $C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N_3S = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Versetzen einer wäßr. Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit 2 Mol.-Gew. Anilin; man läßt 24 Stdn. stehen, filtriert ab und entzieht dem Niederschlag durch kalten Äther beigemengtes Diazoaminobenzol; die ungelöste 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) bindet man an Ammoniak und reinigt das Ammoniumsalz durch Umkrystallisieren (GRIESS, *B.* **15**, 2185; GRAESSLER, D. R. P. 7094; *Frdl.* **1**, 440). Entsteht neben 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (vgl. EGER, *B.* **22**, 849) aus dem Sulfat des 4-Amino-

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

azobenzols (S. 307) mit rauchender Schwefelsäure (25%, SO_3) bei höchstens 30—35° (PAUL, *Z. Ang.* **9**, 691; vgl. GRAE., D. R. P. 4186, 9384; *Frdl.* 1, 439, 441; GRI., *B.* 15, 2188). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 4'-Nitro-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 271) mit der theoretischen Menge Ammoniumhydrosulfid (JANOVSKY, *B.* **16**, 1488; *M.* **4**, 653; vgl. NIETZKI, Organische Farbstoffe, 4. Aufl. [Berlin 1901], S. 39). — Gelblichweiße Nädelchen (aus der heißen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Salzsäure). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (GRI.). — Verkohlt beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd (GRI.). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entstehen Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (GRI.). — Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: GRAESSLER, D. R. P. 16483; *Frdl.* 1, 446; BAYER & Co., D. R. P. 20000; *Frdl.* 1, 449; PAUL, D. R. P. 28820; *Frdl.* 1, 447; Höchster Farbw., D. R. P. 101917; *C.* **1899** I, 1172; vgl. *Schultz, Tab.* No. 246, 248, 249, 250. — Ammoniumsalz. Orangegelbe Blättchen (aus heißem Wasser) (GRI.). — $Ba(C_{12}H_{10}O_3N_3S)_2 + 6H_2O$. Rotgelbe Nadeln. Schwer löslich auch in siedendem Wasser (GRI.).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-methyl-anilin], 4'-Methylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) (dargestellt aus 220 g sulfanilsaurem Natrium, 1,5 l Wasser, 100 g konz. Schwefelsäure und 74 g Natriumnitrit) in ein Gemisch aus 80 g Methylanilin, 300 g Wasser und 80 g konz. Salzsäure (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* **20**, 925). — Violettglänzende Nädelchen. In Wasser sehr schwer löslich. Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen mit Schwefelammonium in sulfanilsaures Natrium und N-Methyl-p-phenylen-diamin (Bd. XIII, S. 71). — $NaC_{13}H_{12}O_3N_3S$. Orangerote Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{15}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. p-Diazobenzolsulfonsäure auf Dimethylanilin (GRIESS, *B.* **10**, 528). Zur Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart verschiedener Säuren vgl. GOLDSCHMIDT, MERZ, *B.* **30**, 671; GO., BUSS, *B.* **30**, 2075; GO., BÜRKLE, *B.* **32**, 355. 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) entsteht auch bei der Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) (PINNOW, *B.* **27**, 3167; SCHARWIN, KALJANOW, *B.* **41**, 2058) oder auf 4-Dimethylamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 426) (SCH., KA.). Aus 4-Dimethyl-amino-azobenzol (S. 312) bei 24-stdg. Stehen mit 20 Tln. rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) (MÖHLAU, *B.* **17**, 1491) oder bei 2-stdg. Erhitzen mit 4 Tln. 100%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, *B.* **20**, 2996). — Violette Prismen oder Blättchen (aus der heißen Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure) (Mö.). Sehr wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Zusatz starker Säure rot, durch Alkali wieder gelb; Deutung des Farbwechsels als Kennzeichen der Existenz verschiedener chromoisomerer Formen der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) bezw. ihrer Salze: HANTZSCH, *Ch. Z.* **31**, 944; *Z. Ang.* **20**, 1892; *B.* **41**, 1187; **46** [1913], 1537; **48** [1915], 167; vgl. auch VAILLANT, *C. r.* **137**, 849. Absorptionsspektrum der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) in wäßr. Lösung: HARTLEY, *Soc.* **51**, 192; HANTZSCH, *B.* **41**, 1190, in saurer und in alkalischer Lösung: HANTZSCH, *B.* **41**, 1190; **46**, 1540. Änderung der Farbe saurer und alkalischer Lösungen bei tiefen Temperaturen: NICHOLS, MERITT, *C.* **1904** I, 1426. Einfluß schwacher Säuren auf die Änderung der Farbe wäßr. Lösungen von 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4): VELEY, *Ph. Ch.* **57**, 149. Das Natriumsalz der 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Helianthin, Methylorange, Orange III; vgl. *Schultz, Tab.* No. 138) findet als Indicator in der Maßanalyse Verwendung (vgl. LUNGE, *B.* **11**, 1944). Empfindlichkeit als Indicator: FRIEDENTHAL, *Z. El. Ch.* **10**, 116; SALESSKY, *Z. El. Ch.* **10**, 206; FELS, *Z. El. Ch.* **10**, 213; SALM, *Z. El. Ch.* **12**, 101; *Ph. Ch.* **57**, 494; NERNST, *B.* **42**, 3178; HANDA, *B.* **42**, 3180. Mikrochemischer Nachweis verschiedener Metalle durch Fällung ihrer Lösungen mit 4'-Dimethyl-amino-azobenzol-sulfonsäure-(4): POZZI-ESCOT, *C.* **1909** II, 656, 753. — 4'-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) gibt mit Schwefelammonium sowie mit Zinkstaub und Salzsäure oder Alkalien 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) und Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) (E. FISCHER, *B.* **16**, 2235). Wird durch rote rauchende Salpetersäure in p-Diazobenzolsulfonsäure, N.N-Dimethyl-2.4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 749) und geringe Mengen N-Methyl-N.2.4.6-tetranitro-anilin (Bd. XII, S. 770) übergeführt (O. SCHMIDT, *B.* **38**, 3206). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 749) (FOX, *B.* **41**, 1989). — Natriumsalz. Orangegelbe Blättchen (Mö.). — Hydrochlorid $C_{14}H_{15}O_3N_3S + HCl$. Aus Helianthin mit heißer konzentrierter Salzsäure (HANTZSCH, *B.* **41**, 1192). Violette Nadeln.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-anilin], 4'-Äthylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{15}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Diazobenzol-sulfonsäure und salzsaurem Äthylanilin unter Zufügung von Natronlauge (BERNTHSEN,

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

GOSKE, *B.* **20**, 929). — Blauviolett glänzende Nadeln (aus der warmen verdünnten Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei ca. 244°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, kaltem und heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser mit rotbrauner Farbe. — Wird durch Schwefelammonium in N-Äthyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 75) und Sulfanilsäure gespalten. — $NaC_{14}H_{14}O_3N_3S$. Orangerote Blätter.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4'-Diäthylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{16}H_{19}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf salzsaures Diäthylanilin (GOLDSCHMIDT, BUSS, *B.* **30**, 2085). Zur Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart verschiedener Säuren vgl. G., BUSS; G., BÜRKLE, *B.* **32**, 359. — Violett. Sehr wenig löslich in Wasser; die Lösung in Alkali ist gelb (HANTZSCH, *B.* **41**, 1194).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dipropyl-anilin], 4'-Dipropylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{23}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und salzsaurem Dipropylanilin (GOLDSCHMIDT, KELLER, *B.* **35**, 3536). — Granatrote sechsseitige Tafeln mit 1 H_2O (aus heißem Wasser). Wird bei 110° wasserfrei. — $Ba(C_{18}H_{22}O_3N_3S)_2 + H_2O$. Gelb.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-diphenylamin, 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{15}O_3N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) (WITT, *B.* **12**, 261). — Technische Darstellung: PAUL, *Z. Ang.* **9**, 684. — Stahlglänzende graue Nädelchen. Schwer löslich in Wasser mit blaßroter Farbe, etwas leichter in Alkohol und Eisessig (W.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure entstehen 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) und Sulfanilsäure (W.; NIETZKI, W., *B.* **12**, 1402). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure in Eisessig können entstehen 4'-[4-Nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4), 4'-[2-Nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. u.), 3'-Nitro-4'-anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341), 3'-Nitro-4'-[4-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4), 3'-Nitro-4'-[2-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341) und 3'-Nitro-4'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341); daneben bilden sich Nitrodiphenylamine (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 974, 987). Verschmelzung mit Resorcin: P., *Ch. Z.* **28**, 768. — Findet als Alkalisalz unter der Bezeichnung Orange IV und Tropäolin O O Verwendung in der Färberei (vgl. *Schultz, Tab.* No. 139). Verwendbarkeit als Indicator: v. MILLER, *B.* **11**, 460; LUNGE, *B.* **11**, 1944. — $KC_{18}H_{14}O_3N_3S$. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser (W.). — Salz des Trimethylamins (Bd. IV, S. 43). Goldglänzende Blätter. Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht löslich in heißem Wasser (W.). — Salz des Guanidins (Bd. III, S. 82) $CH_5N_3 + C_{18}H_{15}O_3N_3S$. Blättchen (RADLBERGER, *M.* **29**, 947). Krystallographisches: DIETINGER, *M.* **29**, 949. — Salz des Dicyandiamidins (Bd. III, S. 89) $C_2H_6ON_4 + C_{18}H_{15}O_3N_3S$ (vgl. CARO, GROSSMANN, *Ch. Z.* **33**, 734). Mattgelbe Blättchen (R., *M.* **29**, 948). Krystallographisches: DIETINGER, *M.* **29**, 950.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2'-nitro-diphenylamin], 4'-[2-Nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{14}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure auf 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. o.) in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur neben anderen Produkten (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 979). Nicht völlig rein erhalten. — Mit Salpetersäure in Eisessig entsteht ein Gemisch von 3'-Nitro-4'-[2-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341) und 2.4'-Dinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 715). — Kaliumsalz. Orangefarbene Krystalle, isomorph mit dem Kaliumsalz der 4'-[4-Nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. u.).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4(NO_2)$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[4'-nitro-diphenylamin], 4'-[4-Nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{14}O_5N_4S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) und Salpetersäure in Eisessig unterhalb 25° (J., *Bl.* [3] **33**, 977). — Schwärzliche Nädelchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe. Die wäßr. Lösungen der Salze werden durch Salzsäure oder Schwefelsäure blauschwarz gefärbt und gefällt. Geht bei der Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig in der Kälte im Laufe einiger Stunden in ein Gemisch von 3'-Nitro-4'-[4-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341) und 4.4'-Dinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 716) über. — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln (aus einer wäßr. Ammoniumchloridlösung). — $NaC_{18}H_{13}O_5N_4S + 2\,H_2O$. Blaßgelbe Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $KC_{18}H_{13}O_5N_4S$. Blaßgelbe Nadeln (aus einer wäßr. Kaliumchloridlösung). Löslich in Wasser von 23° zu 1‰.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2'.4'-dinitro-diphenylamin], 4'-[2.4-Dinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{13}O_7N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz der 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) mit 4-Brom-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 266) und Natriumacetat 10 Stdn. im offenen Gefäß auf 100—130° oder 8 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 170° (J., *Bl.* [3] **33**, 988). — Orangegelbe Krystalle mit $1H_2O$ (aus der Lösung des Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure). Schwer löslich in Wasser. — Beim Eindampfen der mit Salzsäure versetzten verdünnten Salzlösungen auf dem Wasserbad erfolgt langsam Spaltung in 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) und 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251). Mit Salpetersäure in kaltem Eisessig entstehen 2.4.4'-Trinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 752), p-Diazobenzolsulfonsäure und 3'-Nitro-4'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341). — $NaC_{18}H_{12}O_7N_5S + 3H_2O$. Orangerote Prismen. Löslich in Wasser von 20° zu 1,11%. — $KC_{18}H_{12}O_7N_5S + H_2O$. Dunkelrote Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser von 22° zu 0,0365%, in siedendem Wasser zu etwa 8%. — $Ba(C_{18}H_{12}O_7N_5S)_2 + 7H_2O$. Gelbe Nadeln. Verwandelt sich beim Trocknen zum großen Teil in ein aus orangeroten Prismen bestehendes Pulver.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-pikryl-anilin], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2'.4'.6'-trinitro-diphenylamin], 4'-[2.4.6-Trinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{18}H_{12}O_9N_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in konz. Natriumacetatlösung auf dem Wasserbade (J., *Bl.* [3] **33**, 993). — Spaltet sich in siedendem Wasser langsam in Pikrinsäure und 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (J., *Bl.* [3] **33**, 994). Bei der Einw. von Salpetersäure in kaltem Eisessig entsteht im Laufe einiger Tage 2.4.6.4'-Tetranitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 765), im Laufe einiger Wochen 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 765) (J., *Bl.* [3] **33**, 994, 1189). — $NaC_{18}H_{11}O_9N_6S + H_2O$. Krystalle. Ziemlich beständig in siedendem Wasser (J., *Bl.* [3] **33**, 993). — $KC_{18}H_{11}O_9N_6S + H_2O$. Gelbe Blättchen. Ziemlich beständig in siedendem Wasser (J., *Bl.* [3] **33**, 993).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-anilinoessigsäure, [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenylglycin, [4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4)]-N-essigsäure $C_{14}H_{13}O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf N-Phenyl-glycin (Bd. XII, S. 468) in salzsaurer Lösung (Mai, *B.* **35**, 581). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 250°. Reduziert langsam Silberlösung und Kupferlösungen. — $NaC_{14}H_{12}O_5N_3S$. Bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol). — $Na_2C_{14}H_{11}O_5N_3S$. Ziegelrot. — $BaC_{14}H_{11}O_5N_3S$. Hellgelb. — $C_{14}H_{13}O_5N_3S + HCl$. Violette Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure von 50°).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-methyl-anilinoessigsäure], [4'-Methylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4)]-N-essigsäure $C_{15}H_{15}O_5N_3S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Methyl-anilinoessigsäure (Bd. XII, S. 473) (Mai, *B.* **35**, 577). — Braunviolette goldfluorescierende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Äther, unlöslich in Benzol. — $Na_2C_{15}H_{13}O_5N_3S$. Gelb. Sehr leicht löslich in Wasser mit goldbrauner Farbe. — $BaC_{15}H_{13}O_5N_3S$. Hellgelb. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{15}O_5N_3S + HCl$. Dunkelblauer Niederschlag.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4'⟩-[diphenylamin-sulfonsäure-(4?)] $C_{18}H_{15}O_6N_3S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H(?)$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und dem Natriumsalz der Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (Bd. XIV, S. 699) (Gnehm, Werdenberg, *Z. Ang.* **12**, 1051). — $Na_2C_{18}H_{13}O_6N_3S_2$. Violette Blättchen (aus Wasser). Wird durch Säuren rot gefärbt.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-nitroso-4'-nitro-diphenylamin] $C_{18}H_{13}O_6N_5S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4'-[4-Nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 332) mit Natrium- oder Kaliumnitrit (Juillard, *Bl.* [3] **33**, 978, 1177). — Hellgelb. Schwer löslich. — Liefert mit 33%iger Salpetersäure in der Kälte N-Nitroso-4.4'-dinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 728).

[Toluol-sulfonsäure-(3)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4'-Dimethylamino-4-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(2) $C_{15}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) und Dimethylanilin in Gegenwart von etwas Alkohol (Möhlau, *B.* **17**, 1493). Aus 30 g 4'-Dimethylamino-4-methyl-azobenzol (S. 320)

$CH_3\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$

in 150 g $100^0/_0$iger Schwefelsäure mit 20 g rauchender Schwefelsäure ($66^0/_0$ SO_3) bei 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (NOELTING, *B.* **20**, 2996). — Dunkelviolette Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Äther (M.), schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe (N.). — Durch Reduktion entstehen 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) (N.). — Ammoniumsalz. Orangefarbene Blättchen (N.). — Natriumsalz. Orangegelbe Blättchen (M.).

[2-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)]-⟨6 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3-Nitro-4′-dimethylamino-2.4-dimethyl-azobenzol-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{18}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dimethylanilinsalz entsteht durch Kochen von 7 g 2-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_7O_5N_3S$ (Syst. No. 2202) mit 5 ccm Dimethylanilin in 100 ccm Alkohol (ZINCKE, MAUÉ, *A.* **339**, 216). — Rotgelbe Nadeln (aus der heißen alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes mit verd. Salpetersäure). Bei 250° unverändert. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — $NH_4C_{16}H_{17}O_5N_4S$. Dunkelrote Nadeln. Etwas löslich in Wasser. — Dimethylanilinsalz $C_8H_{11}N + C_{16}H_{18}O_5N_4S$. Tiefrote Nadeln (aus Alkohol + Dimethylanilin). Bei 200° unverändert. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

O_2N CH_3
$CH_3 \cdot C_6H \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
HO_3S

3-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-⟨7 azo 4⟩-anilin $C_{16}H_{12}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-7-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2202) und salzsaurem Anilin (JACCHIA, *A.* **323**, 122). — Krystalle (aus heißem Wasser). Etwas löslich in heißem Wasser. — Wird beim Erwärmen mit stark saurer Zinnchlorürlösung in 3.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 754) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) zerlegt.

HO_3S
$O_2N \cdot C_{10}H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

Anilin-⟨4 azo 2⟩-[naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{16}H_{13}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus einseitig diazotiertem p-Phenylendiamin und Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) in Sodalösung; besser durch Kuppeln von diazotiertem N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Verseifen der entstandenen Acetylverbindung durch Kochen mit Ätzalkalien oder verd. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 42011, 42814; *Frdl.* **2**, 444, 446. — Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. A. S. F.

OH
$C_{10}H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
SO_3H

Anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) $C_{16}H_{13}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotiertes N-Acetyl-p-phenylendiamin mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) in alkal. Lösung und verseift die entstandene Acetylverbindung durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* **17**, 344). — Braungelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser mit gelbroter Farbe (N., *B.* **17**, 1350). Löslich in wenig Alkali mit kirschroter, in viel Alkali mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit scharlachroter Farbe (N., *B.* **17**, 1350). Liefert mit salpetriger Säure ein Diazoderivat, aus welchem durch Kupplung mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung der blaue Disazofarbstoff $C_6H_4[N_2 \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2]_2$ hervorgeht (N., *B.* **17**, 344, 1350).

$N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
$\cdot OH$
$HO_3S \cdot C_{10}H_4 \cdot SO_3H$

Anilin-⟨3 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3-Amino-4′-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4′-Dimethylamino-3-acetamino-azobenzol (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **234**, 363). — Goldglänzende Blättchen. F: 165—166°. Löslich in Alkohol.

H_2N
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

Acetanilid-⟨3 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4′-Dimethylamino-3-acetamino-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Acetyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 45) durch Diazotierung und Kupplung mit Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in wäßrig-alkoholischer Lösung (W., *A.* **234**, 363). — Blättchen (aus Alkohol). F: 184°.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH$
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

Anilin-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4.4′-Diamino-azobenzol, p.p′-Azoanilin $C_{12}H_{12}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 4′-Nitro-4-amino-azobenzol (S. 311) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3016). Durch Kupplung von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit β-Naphtholdisulfonsäure und Reduktion der hierbei entstandenen Azoverbindung mit Glykose, Formaldehyd, Zink oder Zinn in alkal. Lösung (POIRRIER, D. R. P. 62352; *Frdl.* **3**, 729). Durch Kochen von 4-Amino-4′-acetamino-azobenzol

(S. 336) mit verd. Schwefelsäure (NIETZKI, *B.* **17**, 345; Höchster Farbw., D. R. P. 88013; *Frdl.* **4**, 1020; WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3491). Beim Behandeln von 4.4'-Bis-acetamino-azobenzol (S. 337) mit heißer konzentrierter Salzsäure (MIXTER, *Am.* **5**, 283). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (P.), 241° (NOE., BI.); sintert bei 237° und schmilzt bei 241—243° (W., BE.). Schwer löslich in Ligroin, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol (NIE.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Lösung (W., BE.). 4.4'-Diamino-azobenzol ist eine zweisäurige Base; die einsäurigen Salze sind grün, die zweisäurigen rot (NIE.). — Liefert bei der reduktiven Spaltung ausschließlich p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (H. F.). Diazotierung und Überführung in Trisazofarbstoffe: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40740, 72391; *Frdl.* **1**, 520; **3**, 733. Einw. von Ammoniak auf diazotiertes 4.4'-Diamino-azobenzol: BUCHNER, *J. pr.* [2] **80**, 367. Bildung von Azinfarbstoffen beim Erhitzen von salzsaurem 4.4'-Diamino-azobenzol mit salzsaurem Anilin und Alkohol im Autoklaven: BARBIER, SISLEY, *Bl.* [3] **35**, 1283; *A. ch.* [8] **13**, 131. — $C_{12}H_{12}N_4 + 2\,HCl$. Grünschillernde, fast schwarze Nadeln (NIE.).

Anilin-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von 4'-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol (S. 313) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* **45**, 107). — Ziegelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183° (M., *Soc.* **45**, 107), 186—187° (NOELTING, *B.* **20**, 2994). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln (M., *Soc.* **45**, 108). Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Salzsäure erst grün und dann rot (M., *Soc.* **45**, 108). — Bei Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (M., *Soc.* **45**, 108). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 217° schmelzendes Acetylderivat (M., *Soc.* **45**, 108). Diazotierung und Überführung in Disazofarbstoffe: M., *Soc.* **45**, 109; vgl. *Schultz, Tab.* No. 239. Versetzt man eine verdünnte salzsaure Lösung der Base mit Nitritlösung, dann mit einigen Tropfen Salzsäure und hierauf tropfenweise mit Ammoniak, so entsteht eine blaue Färbung (empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure) (M., *Soc.* **45**, 108; *B.* **17**, 257). — $C_{14}H_{16}N_4 + 2\,HCl + PtCl_4$. Brauner Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (M., *Soc.* **45**, 108).

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol, p.p'-Azodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_4 = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Beim 12-tägigen Einleiten von Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure) in eine Lösung von 500 g Dimethylanilin in 510 g absol. Alkohol (LIPPMANN, LANGE, *B.* **13**, 2137; vgl. LI., FLEISSNER, *B.* **15**, 2138; **16**, 1416; *M.* **3**, 708; **4**, 284). Neben 2-Amino-7-dimethylamino-phenazin-9-chlorphenylat (Syst. No. 3745) beim Erwärmen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) und Anilin (BARBIER, VIGNON, *Bl.* [2] **48**, 637; vgl. indessen NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2946). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylhydrazin auf 4-Nitroso-dimethylanilin in alkoholisch-ätherischer Lösung (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2612; vgl. N., FOU., *B.* **30**, 2946). Neben anderen Produkten durch alkal. Reduktion von 4-Nitro-dimethylanilin (NOE., FOU., *B.* **30**, 2946). In geringer Ausbeute durch Diazotierung von 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kupplung der Diazoverbindung mit Dimethylanilin (N., *B.* **18**, 1144). Bei der Einw. von Methyljodid auf 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol (s. o.) (N., *B.* **18**, 1145). — Orangefarbene Nadeln mit stahlblauem Reflex (aus Benzol). F: 265° (N., FOU.), 266° (LI., LA.). Wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in siedendem Benzol (LI., LA.). Gibt bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure 4-Amino-dimethylanilin (B., V.). Liefert mit Kaliumnitrit in Eisessiglösung 4-Nitro-dimethylanilin (LI., FL., *B.* **16**, 1421; *M.* **4**, 292). — Pikrat $C_{16}H_{20}N_4 + C_6H_3O_7N_3 + C_2H_6O$. Laubgrüne Nadeln (aus Alkohol) (LI., FL., *B.* **15**, 2139; *M.* **3**, 709). — $C_{16}H_{20}N_4 + 2\,HCl + PtCl_4$. Krystallpulver, im auffallenden Licht grün, im durchfallenden rot (LI., FL., *B.* **16**, 1418; *M.* **4**, 287).

[N.N-Diäthyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-anilin], 4.4'-Bis-diäthylamino-azobenzol, p.p'-Azodiäthylanilin $C_{20}H_{28}N_4 = (C_2H_5)_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure) in die alkoh. Lösung von Diäthylanilin (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **15**, 2139; **16**, 1415; *M.* **3**, 710; **4**, 285). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Äther). Monoklin prismatisch (SCHRAUF, *B.* **16**, 1417; *M.* **4**, 286; *Z. Kr.* **7**, 499; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 63). F: 170° (LI., FL., *B.* **15**, 2140; *M.* **3**, 710). Sehr leicht löslich in Chloroform, wenig in kaltem Alkohol, leichter in heißem (LI., FL., *B.* **15**, 2140; *M.* **3**, 710). D^{15}: 1,107 (SCHR.). — Gibt bei der Einw. von Kaliumnitrit in Eisessiglösung 4-Nitro-diäthylanilin (Bd. XII, S. 715) (LI., FL., *B.* **16**, 1422; *M.* **4**, 293). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure in Eisessiglösung 2.4-Dinitro-diäthylanilin (Bd. XII, S. 750) (LI., FL., *M.* **4**, 794). Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu 4-Amino-diäthylanilin (Bd. XIII, S. 75) reduziert (LI., FL., *B.* **16**, 1424; *M.* **4**, 296). Beim Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. Methyljodid in Methylalkohol auf 100° entsteht N.N.N.N'-Tetramethyl-N'.N'-diäthyl-p-phenylen-bis-

ammoniumjodid (Bd. XIII, S. 76) (LI., FL., *M.* 4, 788). Beim Erhitzen mit 4 Mol.-Gew. Äthyljodid in Alkohol auf 100° entsteht N.N.N'.N'-Tetraäthyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 76) (LI., FL., *B.* 16, 1427; *M.* 4, 300). — $C_{20}H_{28}N_4 + 3I$ (oder $C_{20}H_{28}N_4 + HI + I_2$?). Bläulichviolette Tafeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Amylalkohol. Gibt an Kalilauge alles Jod ab (LI., FL., *B.* 16, 1420; *M.* 4, 290). — Pikrat $C_{20}H_{28}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (LI., FL., *B.* 15, 2140; *M.* 3, 710). — $C_{20}H_{28}N_4 + 4HCN + Fe(CN)_2$. Braune Blättchen (LI., FL., *B.* 16, 1419; *M.* 4, 288). — $C_{20}H_{28}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Braunrote kupfergrünschillernde Tafeln (LI., FL., *B.* 16, 1418; *M.* 4, 288).

[N.N-Dipropyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dipropyl-anilin], 4.4'-Bis-dipropylamino-azobenzol, p.p'-Azodipropylanilin $C_{24}H_{36}N_4 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure) in eine alkoh. Lösung von Dipropylanilin (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* 15, 2136, 2140; *M.* 3, 711). — Krystalle (aus heißem Alkohol). Monoklin prismatisch (SCHRAUF, *B.* 15, 2140; *M.* 3, 711; *Z. Kr.* 7, 501; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 64). F: 90° (LI., FL., *B.* 15, 2140; *M.* 3, 711). — $C_{24}H_{36}N_4 + 3I$ (oder $C_{24}H_{36}N_4 + HI + I_2$?). Violette Nadeln (aus Alkohol) (LI., FL., *B.* 16, 1420; *M.* 4, 291). — Pikrat $C_{24}H_{36}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangerote Krystalle. Unlöslich in Alkohol (LI., FL., *B.* 16, 1419; *M.* 4, 289).

[N.N-Diisobutyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diisobutyl-anilin], 4.4'-Bis-diisobutyl-amino-azobenzol, p.p'-Azodiisobutylanilin $C_{28}H_{44}N_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2]_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure) in eine alkoh. Lösung von Diisobutylanilin (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* 15, 2142; *M.* 3, 713). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158° (LI., FL., *B.* 15, 2142; *M.* 3, 713). — $C_{28}H_{44}N_4 + 3I$ (oder $C_{28}H_{44}N_4 + HI + I_2$?). Dunkle Krystalle mit blauem Flächenschimmer (LI., FL., *B.* 16, 1421; *M.* 4, 291).

[N.N-Diisoamyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diisoamyl-anilin], 4.4'-Bis-diisoamyl-amino-azobenzol, p.p'-Azodiisoamylanilin $C_{32}H_{52}N_4 = (C_5H_{11})_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure) in eine alkoh. Lösung von Diisoamylanilin (LI., FL., *B.* 15, 2142; *M.* 3, 713). — Rote Spieße (aus Alkohol). F: 115° (LI., FL., *B.* 15, 2142; *M.* 3, 713). — $C_{32}H_{52}N_4 + 3I$ (oder $C_{32}H_{52}N_4 + HI + I_2$?). Schwarze Kryställchen mit violettem Flächenschimmer (LI., FL., *B.* 16, 1421; *M.* 4, 292). — Pikrat $C_{32}H_{52}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (LI., FL., *B.* 16, 1419; *M.* 4, 289).

Anilin-⟨4 azo 4⟩-diphenylamin, 4-Amino-4'-anilino-azobenzol $C_{18}H_{16}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4'-Nitro-4-anilino-azobenzol (S. 315) beim Versetzen der kalten alkoholischen Lösung mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* 43, 440). — Orangefarbene Krystalle. F: 90—91°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[N-Methyl-diphenylamin]-⟨4 azo 4⟩-[N-methyl-diphenylamin], 4.4'-Bis-methyl-anilino-azobenzol $C_{26}H_{24}N_4 = (C_6H_5)(CH_3)N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd (dargestellt aus Kupfer und Salpetersäure) in eine alkoh. Lösung von Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 798). — Gelbe Krystalle. F: 150°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol.

[N-Äthyl-diphenylamin]-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-diphenylamin], 4.4'-Bis-äthyl-anilino-azobenzol $C_{28}H_{28}N_4 = (C_6H_5)(C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *B.* Beim Einleiten von Stickoxyd in eine alkoh. Lösung von Äthyldiphenylamin (Bd. XII, S. 181) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 798). — Rötlichbraune Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (SCHORSCHMIDT, *M.* 4, 798; *Z. Kr.* 11, 106; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 355). F: 178° (LI., FL.).

Triphenylamin-⟨4 azo 4⟩-triphenylamin, 4.4'-Bis-diphenylamino-azobenzol $C_{36}H_{28}N_4 = (C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-triphenylamin (Bd. XII, S. 716) in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung (HAEUSSERMANN, *B.* 39, 2763). — Orangerote Kryställchen. F: 201—202,5°. Mit gelber Farbe leicht löslich in Benzol und Toluol, schwer in Eisessig und Essigester, sehr wenig in Alkohol und Aceton. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff nehmen die Lösungen blaugrüne Farbe an.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-anilin, 4-Amino-4'-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Acetamino-diazoaminobenzol (Syst. No. 2238) mit Anilin und salzsaurem Anilin (NIETZKI, *B.* 17, 345; vgl. WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* 39, 3491). Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-acetamino-azobenzol (S. 316) mit Natriumsulfid (Höchster Farbw., D. R. P. 88013; *Frdl.* 4, 1021). — Goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212° (N.). Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4.4'-Diamino-azobenzol (S. 334) (N.). Wird durch Säuren rot gefärbt (N.). — $C_{14}H_{14}ON_4 + HCl$. Silbergraue Blättchen (N.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Acetanilid-⟨4 azo 4⟩-acetanilid, 4.4'-Bis-acetamino-azobenzol, p.p'-Azoacetanilid $C_{16}H_{16}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben 4.4'-Bis-acetamino-azoxybenzol (Syst. No. 2216) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61), beim Behandeln von 4-Nitro-acetanilid (Bd. XII, S. 719) mit gepulvertem Zink und Ammoniak (MIXTER, *Am.* **5**, 282). Neben 4-Nitroso-acetanilid (p-Chinon-acetimid-oxim, Bd. VII, S. 627) bei der Oxydation von N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) mit einer (für die Darstellung von 4-Nitroso-acetanilid) unzureichenden Menge einer neutralisierten und dann mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **93**, 682). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 281—282° (M.). — Gibt mit Zinn und konz. Salzsäure p-Phenylendiamin (M.). Liefert mit heißer konzentrierter Salzsäure 4.4'-Diamino-azobenzol (S. 334) (M.).

[N-Benzoyl-diphenylamin]-⟨4 azo 4⟩-[N-benzoyl-diphenylamin], 4.4'-Bis-benzoylanilino-azobenzol $C_{38}H_{28}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot CO)(C_6H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5)(CO \cdot C_6H_5)$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-N-benzoyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 721) in heißer alkoholischer neutraler oder ammoniakalischer Lösung (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 338). — Gelbe Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 172°. Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183°.

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N-methyl-anilin], 4-Benzolsulfamino-4'-methylamino-azobenzol $C_{19}H_{18}O_2N_4S = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) und Methylanilin (Bd. XII, S. 135) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1514). — Krystallisiert aus Benzol in gelbbraunen Krystallen vom Schmelzpunkt 170°, aus Alkohol in gelbbraunen Prismen mit 1 C_2H_6O vom Schmelzpunkt 143°.

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Benzolsulfamino-4'-dimethylamino-azobenzol $C_{20}H_{20}O_2N_4S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) und Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Mo., MI., *Soc.* **91**, 1514). — Gelbe Nadeln oder orangefarbene Prismen (aus Benzol). F: 182—183°.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-anilin (?) $C_{18}H_{15}N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (?). *B.* Entsteht in sehr geringer Ausbeute neben viel 4-Amino-azobenzol und etwas Azophenin (Bd. XIV, S. 140), wenn man 4-Benzolazo-diazoaminobenzol (Syst. No. 2238) mit Anilin und salzsaurem Anilin 24 Stdn. bei 40—50° stehen läßt; man acetyliert das Reaktionsprodukt, trennt durch Krystallisation aus Alkohol das leichter lösliche 4-Acetamino-azobenzol von dem schwerer löslichen Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-acetanilid(?) (S. 338) und verseift letzteres durch Kochen mit alkoh. Kali (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* **21**, 2144; vgl. indessen VIGNON, *Bl.* [3] **33**, 231). — Gelbe Blättchen. F: 170° (N., D.). Sehr schwer löslich in Alkohol (N., D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot und wird auf Zusatz einiger Tropfen Wasser tiefblau (N., D.). Beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure und Natriumnitrit entsteht eine bei 98° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{14}N_4$ (?) (N., D.; vgl. BAMBERGER, *B.* **29**, 103).

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{20}H_{19}N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und Kupplung mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (HEWITT, THOLE, *Soc.* **95**, 1394). — Purpurfarbene Krystalle (aus Pyridin). F: 190°. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen blau. Konz. Salzsäure löst mit blauer Farbe. — $C_{20}H_{19}N_5 + HCl$. Metallisch glänzende Krystalle. Verliert beim Aufbewahren Chlorwasserstoff und zerfällt zu einem braunen Pulver.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{20}H_{19}ON_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol (S. 335) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und Kupplung mit Phenol in alkal. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **45**, 111). — Braunes Pulver. Löst sich braun in wäßriger, rot in alkoholischer Alkalilauge.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol (S. 335) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und Kupplung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (M., *Soc.* **45**, 109). — Bronzegrüne Nadeln (aus Toluol). F: 209—210°. Wenig

[Formel: $C_{10}H_6(OH) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$]

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

löslich in kochendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Benzol und Chloroform mit tiefroter Farbe. Leicht löslich in alkoh. Kali. Die alkoh. Lösung wird durch Salzsäure blau gefärbt. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von Wasser blau, dann violett und zuletzt braun, wobei zugleich Fällung erfolgt.

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-naphthol-(1) $C_{24}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-4′-dimethylamino-azobenzol (S. 335) durch Diazotieren und Kuppeln mit α-Naphthol in alkal. Lösung (M., *Soc.* **45**, 110). — Amorphes bronzefarbenes Pulver (aus Toluol). Zersetzt sich gegen 200°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Benzol mit roter Farbe. Die alkoh. Lösung wird durch Salzsäure blau; Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure wie bei der vorangehenden Verbindung.

HO · N:N · N:N · $N(CH_3)_2$

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-resorcin $C_{20}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-4′-dimethylamino-azobenzol (S. 335) durch Diazotieren und Kuppeln mit Resorcin in alkal. Lösung (M., *Soc.* **45**, 110). — Braunes Pulver. Fast unlöslich in Toluol, wenig löslich in Eisessig. Löslich in heißer wäßriger Kalilauge mit roter, in alkoholischer Kalilauge mit rötlichvioletter Farbe. Die alkoh. Lösung wird durch Salzsäure erst violett, dann blau. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird durch Zusatz von Wasser blau.

OH; HO · N:N · N:N · $N(CH_3)_2$

Diphenylamin-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{28}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-4′-anilino-azobenzol (S. 336) in alkoh. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure und gießt die erhaltene Diazoniumchloridlösung in eine alkal. Lösung von β-Naphthol (M., *Soc.* **43**, 441). — Bronzeglänzende Tafeln (aus heißem Eisessig). F: 203—204°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol mit roter Farbe. Sehr leicht löslich in alkoh. Kali mit roter Farbe; die verd. Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure blau.

OH; N:N · N:N · NH

[N-Äthyl-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{30}H_{25}ON_5$ = $HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Man vermischt die wäßr. Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) mit der alkoh. Lösung von Äthyldiphenylamin (Bd. XII, S. 181) und behandelt das resultierende Produkt mit einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Schwefelammonium; es resultiert das amorphe 4-Amino-4′-äthylanilino-azobenzol, welches man mit salpetriger Säure behandelt; der gebildete Diazokörper wird mit einer alkal. Lösung von β-Naphthol vermischt (Meldola, *Soc.* **45**, 111). — Amorphes dunkelbronzefarbenes Pulver. Löslich in Alkohol und Benzol. Leicht löslich in alkoh. Kali mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit dunkelindigoblauer Farbe.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-acetanilid (?) $C_{20}H_{17}ON_5$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$(?). *B.* s. im Artikel Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-anilin(?) (S. 337). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 227° (Nietzki, Diesterweg, *B.* **21**, 2144). Wird durch konz. Schwefelsäure intensiv dunkelgrün gefärbt (N., D.).

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 2⟩-toluol-⟨4 azo 4⟩-phenol $C_{21}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5-Amino-4′-dimethylamino-2-methyl-azobenzol (S. 350) in überschüssiger konzentrierter Salzsäure und gibt unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit und dann eine alkal. Phenollösung hinzu (Wallach, *A.* **234**, 357). — Rötlichgelbe verfilzte Nadeln. F: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Löslich in konz. Säuren und daraus durch Wasser fällbar. Löst sich in verdünnter warmer Alkalilauge und wird daraus durch Kohlensäure gefällt.

HO · N:N · N:N · $N(CH_3)_2$; CH_3

[N.N-Dimethyl-anilin]-⟨4 azo 2⟩-toluol-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-4′-dimethylamino-2-methyl-azobenzol (S. 350) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol (W., *A.* **234**, 358). — Rote Nädelchen (aus Chloroform). Schmilzt bei etwa 244°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettstichig-braunroter Farbe.

OH; N:N · N:N · $N(CH_3)_2$; CH_3

Toluol-⟨2 azo 3⟩-toluol-⟨6 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{22}H_{23}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol (S. 344) durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kupplung des Diazoniumchlorids mit Dimethylanilin in Gegenwart von Natriumacetat (Hewitt, Thole, *Soc.* **95**, 1396). —

CH_3 CH_3; N:N · N:N · $N(CH_3)_2$

Krystalle (aus Benzol). F: 138°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird bei Zusatz von Wasser blau. — $C_{22}H_{23}N_5 + HCl$.

Diphenyl - 4.4' - bis - [⟨azo 4⟩ - anilin] $C_{24}H_{20}N_6$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4-C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Anilin und salzsaurem Anilin auf diazotiertes Benzidin (KEGEL, D. R. P. 42227; *Frdl.* **1**, 518). Man erwärmt 5 g 4.4'-Bis-benzoldiazoamino-diphenyl (Syst. No. 2233) mit 50 g Anilin und 2,5 g Anilinhydrochlorid 48 Stdn. auf 50—60° und läßt die Mischung 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen (VIGNON, *C. r.* **142**, 584; *Bl.* [3] **35**, 315). Man kuppelt diazotiertes Benzidin mit dem Natriumsalz der Verbindung aus Anilin, Formaldehyd und schwefliger Säure („methylanilin-ω-sulfonsaures Natrium", Bd. XII, S. 184) und erhitzt das Kupplungsprodukt mit Sodalösung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158—159° (V.). — Diazotierung und Überführung in Azofarbstoffe: K.; BEYER & KEGEL, D. R. P. 44881; *Frdl.* **2**, 466. — Hydrochlorid. Stahlblaue Nädelchen (K.).

1 - Anilino - benzol - diazosulfonsäure - (4), Diphenylamin - diazosulfonsäure - (4) $C_{12}H_{11}O_3N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$. *B.* Man erwärmt 1-Anilino-benzol-diazoniumsulfat-(4) (Syst. No. 2203) mit konz. Kaliumdisulfitlösung und zersetzt das resultierende Kaliumsalz mit Salzsäure (HANTZSCH, *B.* **35**, 894). — Rote Prismen. — $KC_{12}H_{10}O_3N_3S$. Hellgelbes Produkt. — $AgC_{12}H_{10}O_3N_3S$. Dunkelroter Niederschlag. — $C_{12}H_{11}O_3N_3S + HCl$. Mikrokrystallinisches Pulver.

[2 - Chlor - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [2-chlor-anilin], 3.2'-Dichlor-4-amino-azobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. dazu Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210598; *C.* **1909** II, 243.

$C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$

[2 - Chlor-acetanilid] - ⟨4 azo 4⟩ - [2-chlor-acetanilid], 3.3'-Dichlor-4.4'-bis-acetamino-azobenzol $C_{16}H_{14}O_2N_4Cl_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

B. Neben 2-Chlor-4-nitroso-acetanilid (2-Chlor-chinon-acetimid-(1)-oxim-(4), Bd. VII, S. 632) aus N^1-Acetyl-2-chlor-phenylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 117) durch Behandlung mit einer neutralisierten und dann mit Essigsäure schwach angesäuerten Lösung von CAROscher Säure (CAIN, *Soc.* **95**, 716). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 280°. Unlöslich in Alkohol.

[3 - Chlor - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [3-chlor-anilin], 2.3'-Dichlor-4-amino-azobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) durch Behandlung mit salzsaurem 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) (NIEMENTOWSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1902**, 417; *C.* **1902** II, 938). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in organischen Solvenzien. — $C_{12}H_9N_3Cl_2 + HCl$. Violette Kryställchen.

$C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH_2$

[3 - Chlor - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [N.N - dimethyl - 3 - chlor-anilin], 2.3'-Dichlor-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{13}N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Wird als Nebenprodukt erhalten, wenn man 3-Chlor-anilin mit Methyljodid behandelt und auf das Reaktionsprodukt salpetrige Säure einwirken läßt (STOERMER, *B.* **31**, 2531 Anm. 2). — Orangegelbe Nadeln. F: 84—85°.

$C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_2$

[3 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [N.N - dimethyl - 3 - chlor-anilin], 2 - Chlor - 3' - nitro - 4 - dimethylamino - azobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Mischung äquimolekularer Mengen von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) und N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 603) in verd. Schwefelsäure bei 27° mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1956). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155—156°.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_2$

[3 - Chlor - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [3 - chlor - acetanilid], 2.3' - Dichlor - 4 - acetamino - azobenzol $C_{14}H_{11}ON_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. Gelbbraune, undeutlich krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). Schmilzt nach vorangehendem Sintern bei ca. 165°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Solvenzien (NIEMENTOWSKI, *Anz. Akad. Wiss. Krakau* **1902**, 418; *C.* **1902** II, 938).

$C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

[Benzol - sulfonsäure-(1)] - ⟨4 azo 4⟩ - [N.N-dimethyl-3-chlor-anilin], 2'-Chlor-4'-dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{14}H_{14}O_3N_3ClS$, s. nebenstehende Formel.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot N(CH_3)_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

B. Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 603) (GOLDSCHMIDT, KELLER, *B.* **35**, 3542). — Rubinrote Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Ba(C_{14}H_{13}O_3N_3ClS)_2 + 3H_2O$. Gelbe Tafeln.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-3-chlor-anilin], 2'-Chlor-4'-diäthylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{16}H_{18}O_3N_3ClS = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3Cl\cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und N.N-Diäthyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 604) (GO., K., *B.* **35**, 3543). — Rubinrote Nadeln mit 2 H_2O (aus heißem Wasser). Wird bei 110° wasserfrei. — $Ba(C_{16}H_{17}O_3N_3ClS)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser).

[2.5-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.5-dichlor-anilin], 2.5.2'.5'-Tetrachlor-4-amino-azobenzol $C_{12}H_7N_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Hinzufügen von Natriumnitritlösung zu einer siedenden Lösung von 2.5-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 625) in einem Gemisch von Salzsäure und Schwefelsäure (CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 23). Beim Erwärmen von 3,5 g 2.5.2'.5'-Tetrachlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit 2 g salzsaurem 2.5-Dichlor-anilin und 14 g 2.5-Dichlor-anilin auf 105—110° (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3512). — Gelbrote Nadeln (aus 98%igem Alkohol), bronzefarbene Platten (aus Benzol). F: 196° (NOE., K.), 195° (C., NOR.). Leicht löslich in Äther, Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser (NOE., K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot (NOE., K.). — Bei der Reduktion entstehen 2.5-Dichlor-anilin und 2.5-Dichlor-phenylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 118) (NOE., K.). Die konz. schwefelsaure Lösung wird durch Nitrosylsulfat bei mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade diazotiert; die Diazolösung gibt nach dem Verdünnen mit Wasser mit β-Naphthol einen granatroten Farbstoff (NOE., K.).

Formel: Cl, Cl / C_6H_3·N:N·C_6H_2·NH_2 / Cl, Cl

4-Benzolazo-2.6-dibrom-anilin, 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol $C_{12}H_9N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man fügt allmählich zu einer Lösung von 1 Tl. 4-Amino-azobenzol (S. 307) und $1^1/_4$ Tln. geschmolzenem Natriumacetat in 10 Tln. Eisessig bei 15° 2 Mol.-Gew. Brom, gelöst im doppelten Gewicht Eisessig (HEWITT, WALKER, *Soc.* **91**, 1139; HE., *B.* **41**, 1988; vgl. BERJU, *B.* **17**, 1403). — Goldgelbe Nadeln (aus siedendem Benzol oder aus Alkohol+Benzol). F: 168° (korr.) (HE., WA.; HE.; HANTZSCH, *B.* **41**, 2435). Leicht löslich in warmem Aceton, Kohlenwasserstoffen und Alkoholen (HE., WA.). Die Lösung in konz. Salzsäure wird durch Wasser dissoziiert (HE., WA.). — Gibt durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in seine benzolische (HE., WA.) oder ätherische (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1183; HA., *B.* **41**, 2436) Lösung ein violettes Hydrochlorid, das sich beim Trocknen sofort zersetzt (HE., WA.). Gibt mit Zinn und Salzsäure Anilin und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (BE.). Wird beim Kochen seiner wäßrig-alkoholischen Lösung mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in Anilin und 2.6-Dibrom-phenylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 119) gespalten (HE., WA.). — $C_{12}H_9N_3Br_2 + HBr$. Violett (HA., HI.; vgl. HA.).

Formel: Br / C_6H_5·N:N·C_6H_2·NH_2 / Br

4-Benzolazo-N.N-diacetyl-2.6-dibrom-anilin, 3.5-Dibrom-4-diacetylamino-azobenzol $C_{16}H_{13}O_2N_3Br_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei $2^1/_2$-stdg. Kochen von 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (HEWITT, WALKER, *Soc.* **91**, 1140). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). F: 137°.

4-Benzolazo-N.N-dibenzoyl-2.6-dibrom-anilin, 3.5-Dibrom-4-dibenzoylamino-azobenzol $C_{26}H_{17}O_2N_3Br_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen von 3.5-Dibrom-4-amino-azobenzol (s. o.) mit der dreifachen Gewichtsmenge Benzoylchlorid (HE., WA., *Soc.* **91**, 1140). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Benzol). F: 220°.

[3.5(?)-Dibrom-4-amino-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_7H_6ON_4Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH_2$ ist desmotrop mit 2.6(?)-Dibrom-chinon-imid-(1)-semicarbazon-(4) $HN:C_6H_2Br_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, Bd. VII, S. 641.

[3.5-Dibrom-4-amino-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{13}H_{10}ON_4Br_2 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit *2.6-Dibrom-chinon-imid-(1)-phenylsemicarbazon-(4)* $HN:C_6H_2Br_2:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$, *Bd. XII, S. 380.*

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨3 azo 4⟩-[2-nitro-anilin], 3'-Nitro-4'-amino-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{10}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 16-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3'-Nitro-4'-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(3) (S. 267) mit 3 Tln. 20—25%igem Ammoniak im Druckrohr auf 150—160° (TÄUBER, *B.* **26**, 1876; D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 799). — Dunkelviolettes Krystallpulver. — Ammoniumsalz. Bräunlichgelbe bronzeglänzende Prismen.

Formel: HO_3S, NO_2 / C_6H_4·N:N·C_6H_3·NH_2

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2-nitro-anilin], **3'-Nitro-4'-amino-azobenzol-sulfonsäure-(4)** $C_{12}H_{10}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht bei 16-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3-Nitro-4-oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 273) mit 3 Tln. 20—25%igem Ammoniak im Druckrohr auf 150—160° (T., *B.* **26**, 1873; D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 797). — Dunkelblaues Krystallpulver. Leicht löslich in reinem Wasser mit gelber Farbe, schwer in salzsäurehaltigem. — Ammoniumsalz. Rötlichgelbe Blättchen oder Prismen mit Krystallwasser.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2-nitro-diphenylamin], **3'-Nitro-4'-anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4)** $C_{18}H_{14}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure auf 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 332) in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur, neben anderen Produkten (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 979). — Goldgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in reinem Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure oder Schwefelsäure leicht gefällt. — Geht bei der Einw. von Salpetersäure auf die essigsaure Lösung in der Kälte in 3'-Nitro-4'-[4-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. u.) über.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.2'-dinitro-diphenylamin], **3'-Nitro-4'-[2-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4)** $C_{18}H_{13}O_7N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3'-Nitro-4'-[4-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) und anderen Produkten bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Salpetersäure auf 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 332) in Eisessig (J., *Bl.* [3] **33**, 985). — Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., *Bl.* [3] **33**, 987). — Liefert bei Einwirkung von Salpetersäure in Eisessig ein Gemisch von 3'-Nitro-4'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. u.) und 2.4.2'-Trinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 752) (J., *Bl.* [3] **33**, 988, 1186). — $NaC_{18}H_{12}O_7N_5S + 3H_2O$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich etwas beim Trocknen; verliert das Krystallwasser bei 100° oder an trockner Luft; geht in siedendem Wasser leicht in ein saures Salz über (J., *Bl.* [3] **33**, 987). — $KC_{18}H_{12}O_7N_5S + 2H_2O$. Hellbraunrote Blättchen (aus kaliumcarbonathaltigem heißem Wasser). Geht in siedender rein wäßriger Lösung leicht in saures Salz über (J., *Bl.* [3] **33**, 987).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.4'-dinitro-diphenylamin], **3'-Nitro-4'-[4-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4)** $C_{18}H_{13}O_7N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3'-Nitro-4'-[2-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. o.) und anderen Produkten durch Nitrieren von 4'-Anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 332) mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure in Wasser oder Eisessig (JUILLARD, *Bl.* [3] **33**, 983, 985). Durch Nitrieren von 4'-[4-Nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 332) oder von 3'-Nitro-4'-anilino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. o.) (J., *Bl.* [3] **33**, 983). — *Darst.*: J., *Bl.* [3] **33**, 984. — Orangegelbe Nadeln. — Liefert bei Einw. von Salpetersäure in Eisessiglösung 3'-Nitro-4'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. u.) und 2.4.4'-Trinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 752) (J., *Bl.* [3] **33**, 983, 1183). — $NaC_{18}H_{12}O_7N_5S + H_2O$. Orangegelbe prismatische Nadeln (aus wenig Wasser + Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser; in Wasser von 22° zu 0,25% löslich (J., *Bl.* [3] **33**, 984). — $KC_{18}H_{12}O_7N_5S + H_2O$. Scharlachrote Rhomboeder (aus siedendem Wasser). In Wasser von 22° zu 0,033%, in siedendem Wasser zu 1,7% löslich (J., *Bl.* [3] **33**, 983).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[2.2'.4'-trinitro-diphenylamin], **3'-Nitro-4'-[2.4-dinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4)** $C_{18}H_{12}O_9N_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus 3'-Nitro-4'-[2-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. o.) (J., *Bl.* [3] **33**, 992), aus 3'-Nitro-4'-[4-nitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (s. o.) (J., *Bl.* [3] **33**, 991), sowie aus 4'-[2.4-Dinitro-anilino]-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 333) (J., *Bl.* [3] **33**, 991) mit Salpetersäure in Eisessig. — Orangegelbe Blättchen mit 2 H_2O. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $NaC_{18}H_{11}O_9N_6S + 3H_2O$. Blättchen; in getrocknetem Zustande grünlich reflektierende, schwarzbraune Krystallmasse. — $KC_{18}H_{11}O_9N_6S + 2H_2O$. Nadeln; nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur grünlichbraune Krystallmasse.

[2-Nitro-anilin]-⟨4 azo 1⟩-[naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)] $C_{16}H_{12}O_9N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 2-Nitro-1-amino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) in alkal. Lösung (BÜLOW, MANN, *B.* **30**, 986). — $Na_2C_{16}H_{10}O_9N_4S_2$. Grünschillernde, im durchfallenden Lichte dunkelblaue, in Wasser mit bräunlichroter Farbe lösliche Nadeln.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[3-nitro-anilin], 2.3'-Dinitro-4-amino-azobenzol $C_{12}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure und 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit (HALLMANN, *B.* 9, 389, 391; vgl. MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3244; *Soc.* 51, 108). — Hellgelbes Pulver. F: 175—176° (Zers.) (H.; M., St.). In Alkohol sehr schwer löslich, fast unlöslich in Äther und Chloroform (H.). Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 130° unverändert (H.).

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$

2-Nitro-4.4'-bis-dimethylamino-azobenzol-brommethylat-(4) $C_{17}H_{22}O_2N_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus nicht näher beschriebenem Trimethyl-[3-nitro-4-amino-phenyl]-ammoniumchlorid durch Diazotieren und Kuppeln mit Dimethylanilin in Alkohol; man fällt das Bromid mit Kaliumbromid + Acetat (PINNOW, *J. pr.* [2] 66, 312 Anm. 5). — F: 176,5—177,5° (Aufschäumen).

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_3Br$

4-Benzolazo-N.N-dimethyl-2 oder 3-nitro-anilin, 3 oder 2-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4$, Formel I oder II. *B.* Entsteht neben 4'-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol (S. 313) beim Eintröpfeln eines Gemisches von 60 g 50%iger Salpetersäure und 120 g Schwefelsäure von 66° Bé in eine im Kältegemisch befindliche Lösung von 100 g 4-Dimethylamino-azobenzol (S. 312) in 1000 g Schwefelsäure von 66° Bé; man läßt über Nacht stehen, fällt dann durch 20 l Wasser, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Alkali, dann mit Wasser und behandelt ihn mit Benzol, wobei 4'-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol ungelöst bleibt und 3 oder 2-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol in Lösung geht (NOELTING, *B.* 20, 2993). — Schwarze grünschimmernde Nadeln (aus Benzol). F: 198°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in siedendem Benzol. Gibt bei der Reduktion Anilin.

I. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ II. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$

4-p-Toluolazo-N.N-dimethyl-2 oder 3-nitro-anilin, 3' oder 2'-Nitro-4'-dimethylamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_4$, Formel III oder IV. *B.* Aus 4'-Dimethylamino-

III. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ IV. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$

4-methyl-azobenzol (S. 320) mit Salpeterschwefelsäure (N., *B.* 20, 2995). — Hellrote Nadeln (aus Benzol). F: 181°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. Liefert bei der Reduktion p-Toluidin.

2. Azoderivate der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Azoderivate des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 772).

4-Benzolazo-2-amino-toluol, 3-Amino-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5 Tln. 4-Benzolazo-2-acetamino-toluol (s. u.) mit 20 Tln. Natriumhydroxyd und wenig Wasser (MILLS, *Soc.* 67, 932). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 105—107°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Petroläther.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$

4-Benzolazo-2-acetamino-toluol, 3-Acetamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Nitrosobenzol und 4-Amino-2-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 133) (MILLS, *Soc.* 67, 931). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, heißem Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Zerfällt beim Behandeln mit Eisenpulver und essigsäurehaltigem Wasser in Anilin und 4-Amino-2-acetamino-toluol.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$

[2-Benzolsulfamino-toluol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-2-benzolsulfamino-toluol (Bd. XIII, S. 139) mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kupplung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* 89, 1295). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 208°.

$HO \cdot C_{10}H_6 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$

[2-Amino-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 3-Amino-4'-dimethylamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch ½-stdg. Kochen von 4'-Dimethylamino-3-acetamino-4-methyl-azobenzol mit 10 Tln. verd. Schwefelsäure

$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

(1:4) (WALLACH, *A.* **234**, 362). — Gelbrote Nadeln (aus Chloroform). F: 215°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Chloroform.

[2-Acetamino-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4′-Dimethylamino-3-acetamino-4-methyl-azobenzol $C_{17}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-2-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 133) mit Natriumnitrit und Salzsäure und gießt die kalte Diazoniumsalzlösung in eine gekühlte alkoholische Lösung von Dimethylanilin (WALLACH, *A.* **234**, 361). — Gelbrote Nadeln. F: 192°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

NH·CO·CH₃
(CH₃)₂N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH₃

3.3′-Diamino-4.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844), Kupplung der Diazoverbindung mit β-Naphtholdisulfonsäure und Reduktion der hierbei entstandenen Azoverbindung mit Glykose, Zink, Zinn oder Formaldehyd in alkal. Lösung (POIRRIER, D. R. P. 62352; *Frdl.* **3**, 730). Beim Behandeln von 3.3′-Diamino-4.4′-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216) in 95%igem Alkohol mit Natriumamalgam (GRAEFF, *A.* **229**, 350; LIMPRICHT, *B.* **18**, 1406). — Rote Nadeln (aus Alkohol), gelbliche Krystalle (aus heißem Wasser). F: 195—197° (P.), 197° (GRAEFF; LI.), 203° (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1016). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (GRAEFF; LI.). — Läßt sich mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung zu 3.3′-Diamino-4.4′-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 653) weiter reduzieren (GRAEFF). — Salze: GRAEFF. $C_{14}H_{16}N_4 + 2HCl$. Hellrote Täfelchen. Unlöslich in starkem Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{16}N_4 + 2HBr$. Rote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Rötliche Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

H₂N NH₂
CH₃·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH₃

3.3′-Bis-dimethylamino-4.4′-dimethyl-azobenzol $C_{18}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-2-dimethylamino-toluol (Bd. XII, S. 845) in alkalischer wäßrig-alkoholischer Lösung (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 329). Durch Oxydation von 3.3′-Bis-dimethylamino-4.4′-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 654) an der Luft (R.). — Das nach dem ersten Verfahren gewonnene Präparat bildete, aus Alkohol krystallisiert, rote Blättchen vom Schmelzpunkt 99°, das nach dem zweiten Verfahren gewonnene gelbrote Nadeln vom Schmelzpunkt 119°.

(CH₃)₂N N(CH₃)₂
CH₃·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH₃

3.3′-Bis-acetamino-4.4′-dimethyl-azobenzol $C_{18}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Hinzufügen von Essigsäureanhydrid zu einer kochenden essigsauren Lösung von 3.3′-Diamino-4.4′-dimethyl-azobenzol (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1016). — Orangegelbe Nadeln. F: 300°. Mäßig löslich in kochender Essigsäure.

CH₃·CO·NH NH·CO·CH₃
CH₃·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·CH₃

5-Benzolazo-2-amino-toluol, Benzol-azo-o-toluidin, 4-Amino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Ausbeute aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem o-Toluidin in Gegenwart von Natriumdicarbonat oder Natriumacetat, neben anderen Produkten (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 420, 421). — Gelbrote Nadeln (aus Ligroin), rote Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°.

CH₃
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH₂

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-amino-toluol], o-Nitro-benzol-azo-o-toluidin, 2′-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2′-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (ME., *J. pr.* [2] **65**, 468). — Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 99°.

NO₂ CH₃
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH₂

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-amino-toluol], m-Nitro-benzol-azo-o-toluidin, 3′-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3′-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (ME., *J. pr.* [2] **65**, 465, 467). — Rote Blättchen (aus Benzol oder Alkohol). F: 151—152°.

O₂N CH₃
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH₂

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-amino-toluol], p-Nitro-benzol-azo-o-toluidin, 4′-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4′-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1)

CH₃
O₂N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH₂

und salzsaurem o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (ME., *J. pr.* [2] **65**, 464). Man kuppelt die Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2(SO_3Na)$ (aus o-Toluidin durch Einw. von Formaldehyd und Natriumdisulfit erhalten; vgl. Bd. XII, S. 788) mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) bei Gegenwart von Natriumacetat und erwärmt den entstandenen Farbstoff in Wasser mit Ätzkalk (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 200—201° (A.-G. f. A.), 195—197° (ME.). — Verwendung zur Herstellung unlöslicher Azofarbstoffe auf der Faser: Höchster Farbw., D. R. P. 155396; *C.* **1904** II, 1524. — **Hydrochlorid.** Stahlblaue Blättchen (A.-G. f. A.).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-methylamino-toluol], 4′-Nitro-4-methylamino-3-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Einw. von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf 4.4′-Bis-methylamino-3.3′-dimethyl-benzhydrol (Bd. XIII, S. 720), neben 4.4′-Bis-[4-nitro-benzoldiazomethyl-amino]-3.3′-dimethyl-benzhydrol (Syst. No. 2234) (GNEHM, WRIGHT, *C.* **1903** I, 399). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 193—194°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-dimethylamino-toluol], 4′-Nitro-4-dimethylamino-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Dimethyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 785) in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, *B.* **28**, 843; B., MEIMBERG, *B.* **28**, 1891). — Braunrote bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$

[2.5-Dichlor-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-diäthylamino-toluol], 2′.5′-Dichlor-4-diäthylamino-3-methyl-azobenzol $C_{17}H_{19}N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2.5-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 625) mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kupplung mit Diäthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) bei Gegenwart von Natriumacetat (ROHNER, D. R. P. 193211; *C.* **1908** I, 503). — Rote Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion 2.5-Dichlor-anilin und 5-Amino-2-diäthylamino-toluol (Bd. XIII, S. 145).

$C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-diäthylamino-toluol], 4′-Nitro-4-diäthylamino-3-methyl-azobenzol $C_{17}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Diäthyl-o-toluidin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1892). — Dunkelorangerote Nadeln (aus Alkohol), orangerote Nädelchen (aus Petroläther). F: 107,5—108°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich leicht in kochendem Ligroin (Kp: 50—70°).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(C_2H_5)_2$

5-Benzolazo-2-ureido-toluol, [4-Benzolazo-2-methyl-phenyl]-harnstoff, 4-Ureido-3-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Cyanamino-3-methyl-azobenzol (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PIERRON, *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1119; *A. ch.* [8] **15**, 235). — Nadeln. F: 207°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Äther.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$

5-Benzolazo-2-cyanamino-toluol, [4-Benzolazo-2-methyl-phenyl]-cyanamid, 4-Cyanamino-3-methyl-azobenzol $C_{14}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und o-Tolyl-cyanamid-natrium (Bd. XII, S. 803) (PIERRON, *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1119; *A. ch.* [8] **15**, 225, 234). Aus 4-Amino-3-methyl-azobenzol (S. 343) und Bromcyan in Alkohol (P.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CN$

5-Benzolazo-2-benzoylcyanamino-toluol, [4-Benzolazo-2-methyl-phenyl]-benzoyl-cyanamid, 4-Benzoylcyanamino-3-methyl-azobenzol $C_{21}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 4-Cyanamino-3-methyl-azobenzol mit Benzoylchlorid und verd. Kalilauge (P., *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1119; *A. ch.* [8] **15**, 235). — Orangefarbene Prismen. F: 141°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol und Chloroform.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CN$

5-o-Toluolazo-2-amino-toluol, o-Toluol-azo-o-toluidin, 4′-Amino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet salpetrige Säure in o-Toluidin, läßt einige Stunden stehen und kocht mit verd. Salzsäure aus (NIETZKI, *B.* **10**, 662). Man versetzt 320 g o-Toluidin mit 240,5 g Salzsäure (D: 1,18) und gibt zu dem erhaltenen Brei unter Ab-

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$

kühlung bis auf +20° eine konzentrierte wäßrige Lösung von 33,5 g Natriumnitrit (WILLGERODT, LEWINO, *J. pr.* [2] **69**, 321). — Gelbe tafelförmige Krystalle mit blauem Oberflächenschimmer (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *B.* **17**, 470; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 68). F: 100° (N., *B.* **10**, 663). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1894,3 Cal., bei konstantem Volumen: 1892,9 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 305). — Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in o-Toluidin und 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144) (N., *B.* **10**, 832). Sulfurierung: GRAESSLER, D. R. P. 4186; *Frdl.* **1**, 439. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 233, 235. — $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Blaßorangegelbe Täfelchen (aus verd. Salzsäure) (N., *B.* **10**, 662). — $C_{14}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Täfelchen. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (N., *B.* **10**, 663).

[4-Nitro-toluol]-⟨2 azo 5⟩-[2-äthylamino-toluol], 5-Nitro-4'-äthylamino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844) in verd. Salzsäure und Kupplung mit Äthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) in Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (MAC CALLUM, *Soc.* **67**, 249). — Krystalle (aus Alkohol). F: 156°.

[Formel: $C_6H_3(CH_3)(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_2H_5$]

5-o-Toluolazo-2-acetamino-toluol, 4'-Acetamino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol (S. 344) mit Essigsäureanhydrid (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 470; Höchster Farbw., D. R. P. 88013; *Frdl.* **4**, 1021). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 185°; leicht löslich in Alkohol (G. SCH.).

[Formel: $C_6H_4(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$]

[5-Nitro-toluol]-⟨2 azo 5⟩-[2-acetamino-toluol], 4-Nitro-4'-acetamino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{16}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrieren von 4'-Acetamino-2.3'-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Salpeterschwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 88013; *Frdl.* **4**, 1021). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). F: 204°. Leicht löslich in Alkohol.

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$]

4-o-Toluolazo-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2') $C_{21}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol (S. 344) mit dem Kaliumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) oder der 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) und Wasser bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen im Druckrohr auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 146950; *C.* **1903** II, 1401). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 217—218° (H. F., D. R. P. 146950). — Sulfurierung: H. F., D. R. P. 150469; *C.* **1904** I, 1115.

[Formel: $C_6H_4(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$]

5-o-Toluolazo-2-thionylamino-toluol, 4'-Thionylamino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 10 g salzsaurem 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol (S. 344) mit 5 g Thionylchlorid und 30 ccm Benzol (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2195). — Goldgelbe Nadeln (aus verdunstendem Petroläther). F: 89°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther.

[Formel: $C_6H_4(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:SO$]

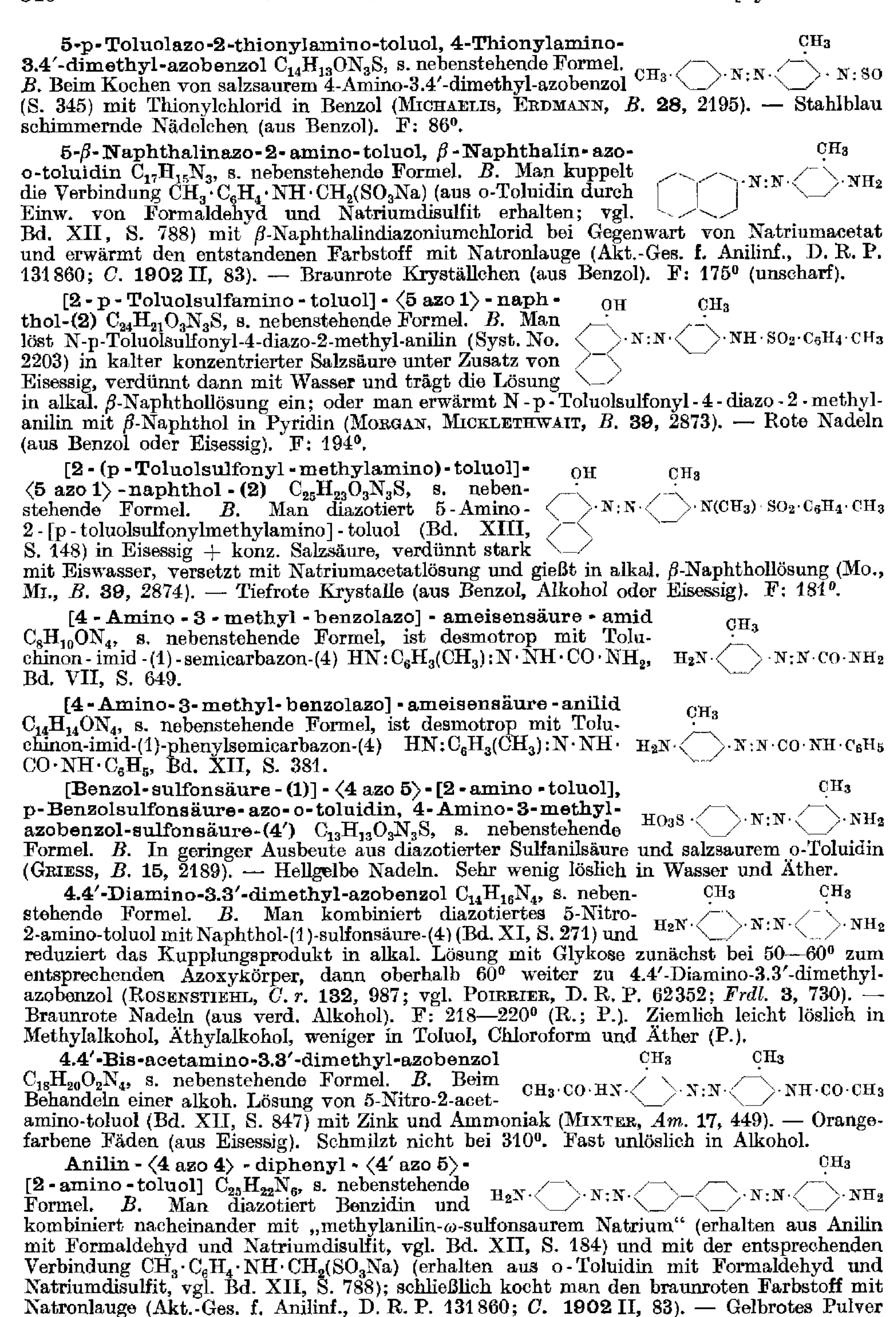
5-m-Toluolazo-2-amino-toluol, m-Toluol-azo-o-toluidin, 4-Amino-3.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2.3'-Dimethyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) aus m-Toluoldiazoniumchlorid und salzsaurem o-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 445). — Gelbbraune Blättchen oder Nädelchen (aus Ligroin). F: 124°.

[Formel: $C_6H_4(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$]

5-p-Toluolazo-2-amino-toluol, p-Toluol-azo-o-toluidin, 4-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus p-Toluoldiazoniumchlorid und salzsaurem o-Toluidin in Gegenwart von Natriumdicarbonat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 437). Bei 4—5-stdg. Stehen von 1 Tl. 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit etwas mehr als der berechneten Menge von salzsaurem o-Toluidin und 8—10 Tln. Alkohol (NIETZKI, *B.* **10**, 665; vgl. MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2196). — Orangegelbe Nädelchen (aus viel Ligroin). F: 128° (ME.), 127—128° (N.). Schwer löslich in Ligroin (ME.). — Zur Frage der Konstitution der Salze vgl. die im Artikel 4-Amino-azobenzol auf S. 307 angeführte Literatur. — Rotes Hydrochlorid $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Carminrotes Pulver (aus der äther. Lösung der Base durch Chlorwasserstoff gefällt) (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1182). — Violettes Hydrochlorid. $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Violette Nadeln (aus warmer wäßriger Salzsäure) (HA., HI.). — $2C_{14}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Orange. In Chloroform und in Aceton orange löslich (HA., HI.). — Oxalat. Orangefarbene Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Wird schon bei gelindem Reiben violett (HA., HI.). — $2C_{14}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 130°). Violettschimmernde Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (N.).

[Formel: $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$]

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.



5-p-Toluolazo-2-thionylamino-toluol, 4-Thionylamino-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol (S. 345) mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2195). — Stahlblau schimmernde Nädelchen (aus Benzol). F: 86°.

5-β-Naphthalinazo-2-amino-toluol, β-Naphthalin-azo-o-toluidin $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt die Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (aus o-Toluidin durch Einw. von Formaldehyd und Natriumdisulfit erhalten; vgl. Bd. XII, S. 788) mit β-Naphthalindiazoniumchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat und erwärmt den entstandenen Farbstoff mit Natronlauge (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Braunrote Kryställchen (aus Benzol). F: 175° (unscharf).

[2-p-Toluolsulfamino-toluol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{21}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst N-p-Toluolsulfonyl-4-diazo-2-methyl-anilin (Syst. No. 2203) in kalter konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von Eisessig, verdünnt dann mit Wasser und trägt die Lösung in alkal. β-Naphthollösung ein; oder man erwärmt N-p-Toluolsulfonyl-4-diazo-2-methyl-anilin mit β-Naphthol in Pyridin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *B.* **39**, 2873). — Rote Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 194°.

[2-(p-Toluolsulfonyl-methylamino)-toluol]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{25}H_{23}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 5-Amino-2-[p-toluolsulfonylmethylamino]-toluol (Bd. XIII, S. 148) in Eisessig + konz. Salzsäure, verdünnt stark mit Eiswasser, versetzt mit Natriumacetatlösung und gießt in alkal. β-Naphthollösung (Mo., Mi., *B.* **39**, 2874). — Tiefrote Krystalle (aus Benzol, Alkohol oder Eisessig). F: 181°.

[4-Amino-3-methyl-benzolazo]-ameisensäure-amid $C_8H_{10}ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Toluchinon-imid-(1)-semicarbazon-(4) $HN{:}C_6H_3(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, Bd. VII, S. 649.

[4-Amino-3-methyl-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{14}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Toluchinon-imid-(1)-phenylsemicarbazon-(4) $HN{:}C_6H_3(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 381.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-amino-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-o-toluidin, 4-Amino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Ausbeute aus diazotierter Sulfanilsäure und salzsaurem o-Toluidin (GRIESS, *B.* **15**, 2189). — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Äther.

4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kombiniert diazotiertes 5-Nitro-2-amino-toluol mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) und reduziert das Kupplungsprodukt in alkal. Lösung mit Glykose zunächst bei 50—60° zum entsprechenden Azoxykörper, dann oberhalb 60° weiter zu 4.4′-Diamino-3.3′-dimethyl-azobenzol (ROSENSTIEHL, *C. r.* **132**, 987; vgl. POIRRIER, D. R. P. 62352; *Frdl.* **3**, 730). — Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218—220° (R.; P.). Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, weniger in Toluol, Chloroform und Äther (P.).

4.4′-Bis-acetamino-3.3′-dimethyl-azobenzol $C_{18}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 5-Nitro-2-acet-amino-toluol (Bd. XII, S. 847) mit Zink und Ammoniak (MIXTER, *Am.* **17**, 449). — Orangefarbene Fäden (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 310°. Fast unlöslich in Alkohol.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-diphenyl-⟨4′ azo 5⟩-[2-amino-toluol] $C_{25}H_{22}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Benzidin und kombiniert nacheinander mit „methylanilin-ω-sulfonsaurem Natrium" (erhalten aus Anilin mit Formaldehyd und Natriumdisulfit, vgl. Bd. XII, S. 184) und mit der entsprechenden Verbindung $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3Na)$ (erhalten aus o-Toluidin mit Formaldehyd und Natriumdisulfit, vgl. Bd. XII, S. 788); schließlich kocht man den braunroten Farbstoff mit Natronlauge (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 131860; *C.* **1902** II, 83). — Gelbrotes Pulver (aus Alkohol). F: 160° (Zers.). Schwer löslich in Äther. — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

6-Benzolazo-2-acetamino-toluol, 3-Acetamino-2-methyl-azobenzol $C_{15}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 20 g des (nicht näher beschriebenen) 6-Amino-2-acetamino-toluols, gelöst in 40 g Eisessig, mit 12 g Nitrosobenzol, gelöst in 20 g Eisessig (MILLS, *Soc.* **67**, 932). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Petroläther. — Beim Behandeln mit Eisenpulver und essigsäurehaltigem Wasser entstehen Anilin und 6-Amino-2-acetamino-toluol.

3.3'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 6-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 848) mit einer alkal. Lösung von Zinnchlorür (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1016). — Orangefarbene Tafeln (aus Toluol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Toluol.

3.3'-Bis-acetamino-2.2'-dimethyl-azobenzol $C_{18}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 3.3'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (G., L., *Soc.* **59**, 1016). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt oberhalb 340°.

2. ***Azoderivate des 3-Amino-toluols (m-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 853).

6-Benzolazo-3-amino-toluol, Benzol-azo-m-toluidin, 4-Amino-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und m-Toluidinhydrochlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat oder Natriumacetat, neben 3-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228); man trennt durch Krystallisation aus Ligroin (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 407). — Gelbrote Nadeln (aus Ligroin). F: 76°. — Nitrat. Violettrote Nadeln.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-amino-toluol], o-Nitro-benzol-azo-m-toluidin, 2'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und m-Toluidinhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat, neben viel 2'-Nitro-3-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228); man trennt durch Krystallisation aus Alkohol (ME., *J. pr.* [2] **65**, 461). — Violettrote Nadeln. F: 119—121°.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-amino-toluol], m-Nitro-benzol-azo-m-toluidin, 3'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und m-Toluidinhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (ME., *J. pr.* [2] **65**, 459). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 6⟩-[3-amino-toluol], p-Nitro-benzol-azo-m-toluidin, 4'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und m-Toluidinhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat; man kocht das Rohprodukt mit Salzsäure, wobei das nebenher gebildete 4'-Nitro-3-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) zersetzt wird (ME., *J. pr.* [2] **65**, 456). — Tiefrote bis rotviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°.

6-Benzolazo-3-dimethylamino-toluol, 4-Dimethyl-amino-2-methyl-azobenzol $C_{15}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen einer gekühlten Lösung von 10 g Anilin und 14,5 g Dimethyl-m-toluidin in der berechneten Menge Salzsäure zu einer gekühlten Lösung von 7,4 g Natriumnitrit und 4 g Ätznatron in 54 g Wasser (SAMELSON, *B.* **33**, 3479). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 66°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin mit roter Farbe. — $2C_{15}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Amorphes dunkelbraunes Pulver. Sintert oberhalb 200°, ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

6-Benzolazo-3-diphenylamino-toluol, 4-Benzolazo-3-methyl-triphenylamin, 4-Diphenylamino-2-methyl-azobenzol $C_{25}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Diphenyl-m-toluidin und Benzoldiazoniumchlorid in Eisessig (HAEUSSERMANN, *B.* **39**, 2764). — Scharlachrote Nadeln (aus Aceton). F: 168—169°. Löst sich mit gelbroter Farbe leicht in Benzol, schwerer in Aceton und in Alkohol, schwer in Benzin. Auf Zusatz starker Säuren wird die alkoh. Lösung infolge Salzbildung rotviolett; auf Zusatz von Wasser tritt Dissoziation und Abscheidung der Base ein.

6-Benzolazo-3-ureido-toluol, [4-Benzolazo-3-methyl-phenyl]-harnstoff, 4-Ureido-2-methyl-azobenzol $C_{14}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen

von 4-Cyanamino-2-methyl-azobenzol (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PIERRON, *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1120; *A. ch.* [8] **15**, 236). — Rötlichgelbe Nadeln. F: 186°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Äther, ziemlich löslich in Alkohol.

6-Benzolazo-3-cyanamino-toluol, [4-Benzolazo-3-methyl-phenyl]-cyanamid, 4-Cyanamino-2-methyl-azobenzol $C_{14}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Alkalisalz des m-Tolyl-cyanamids (Bd. XII, S. 863) und Benzoldiazoniumchlorid (PIERRON, *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1120; *A. ch.* [8] **15**, 225, 236). Aus 4-Amino-2-methyl-azobenzol und Bromcyan (Bd. III, S. 39) in Alkohol (P.). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt langsam erhitzt bei 118—119°, rasch erhitzt bei ca. 105°.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CN$

6-Benzolazo-3-benzoylcyanamino-toluol, [4-Benzolazo-3-methyl-phenyl]-benzoyl-cyanamid, 4-Benzoylcyanamino-2-methyl-azobenzol $C_{21}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man stellt aus 4-Cyanamino-2-methyl-azobenzol (s. o.) das Kaliumsalz dar und erhitzt es mit einer Lösung von Benzoylchlorid in Benzol (PIERRON, *C. r.* **143**, 342; *Bl.* [3] **35**, 1120; *A. ch.* [8] **15**, 237). — Orangegelbe Nadeln. F: 134°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$

6-o-Toluolazo-3-amino-toluol, o-Toluol-azo-m-toluidin, 4-Amino-2.2'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben o.m'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) beim Kuppeln von diazotiertem o-Toluidin mit m-Toluidin (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 447). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 116—117°. Leicht löslich in heißem Ligroin.

$C_6H_4(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

6-m-Toluolazo-3-amino-toluol, m-Toluol-azo-m-toluidin, 4-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von m-Toluidin mit salpetriger Säure (NIETZKI, *B.* **10**, 1155). Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat, neben m.m'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 442). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol), gelbbraune Nadeln (aus Ligroin). F: 80° (unkorr.) (N.). — Gibt mit Zinn und Salzsäure 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144) (N.). — Hydrochlorid. Dunkelstahlblaue Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (N.). — $2C_{14}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 130°). Blätter mit gelblichem Metallschimmer. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (N.).

$C_6H_4(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

6-m-Toluolazo-3-dimethylamino-toluol, 4-Dimethylamino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 5 g m-Toluidin, 6,3 g Dimethyl-m-toluidin und 15 g Wasser in der berechneten Menge Salzsäure zu einer Lösung von 3,25 g Natriumnitrit und 1,75 g Ätznatron in 23 g Wasser unter Kühlung (SAMELSON, *B.* **33**, 3482). — Ziegelrote Kryställchen (aus Alkohol). F: 73—74°. Löslich in Äther und Benzol. — $2C_{16}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Amorphes braunes Pulver. Verkohlt bei 197°.

$C_6H_4(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$

6-p-Toluolazo-3-amino-toluol, p-Toluol-azo-m-toluidin, 4-Amino-2.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) und m-Toluidinhydrochlorid in alkoh. Lösung (NIETZKI, *B.* **10**, 1156). Beim Erwärmen von p.p'-Diazoaminotoluol mit m-Toluidin und m-Toluidinhydrochlorid auf 50—60° (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 678). Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat, neben wenig m.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 427). — Gelbe Blätter (aus Alkohol), goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 127° (N.). Etwas schwerer löslich in Ligroin als m.p'-Diazoaminotoluol (M.). — Gibt mit Zinn und Salzsäure 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144) (N.). — Hydrochlorid. Violette Nadeln. Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, etwas leichter in Alkohol (T., W.). — $2C_{14}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 130°). Bronzeglänzende Nadeln. Sehr wenig löslich (N).

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$

6-p-Toluolazo-3-dimethylamino-toluol, 4-Dimethylamino-2.4'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen einer Lösung von 10 g p-Toluidin, 12,6 g Dimethyl-m-toluidin und 31 g Wasser in der berechneten Menge Salzsäure zu einer Lösung von 6,5 g Natriumnitrit und 3,5 g Ätznatron in 46,5 g Wasser unter Kühlung (SAMELSON, *B.* **33**, 3481). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. Löslich in Alkohol und Ligroin. — $C_{16}H_{19}N_3 + H_2SO_4$. Grünliche Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 201°. — $2C_{16}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher dunkelroter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Dimethylamino-toluol]-⟨6 azo 4⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨4 azo 6⟩-[3-dimethylamino-toluol], 4′-Methoxy-4-dimethylamino-2-methyl-azobenzol $C_{16}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zugeben einer Lösung von 5 g p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435), 6 g Dimethyl-m-toluidin und 15 g Wasser in der berechneten Menge Salzsäure zu einer Lösung von 2,8 g Natriumnitrit und 1,6 g Ätznatron in 19 g Wasser unter Kühlung (SAMELSON, *B.* **33**, 3483). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Ligroin. — Hydrochlorid. Blaue Krystalle (aus wenig Alkohol). F: 164°. Die Lösung in Alkohol ist rot. — Sulfat. Dunkelblaue Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 198°. — $2C_{16}H_{19}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Amorphes blaugraues Pulver. Zersetzt sich bei 202°.

[3-Dimethylamino-toluol]-⟨6 azo 4⟩-phenol-äthyläther, Phenetol-⟨4 azo 6⟩-[3-dimethylamino-toluol], 4′-Äthoxy-4-dimethylamino-2-methyl-azobenzol $C_{17}H_{21}ON_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Zufügen einer mit der theoretischen Menge Salzsäure versetzten Lösung von 5 g p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) und 5,4 g Dimethyl-m-toluidin in 15 g Wasser zu einer Lösung von 2,5 g Natriumnitrit und 1,5 g Ätznatron in 17 g Wasser unter Kühlung (S., *B.* **33**, 3482). — Braune Kryställchen (aus Alkohol). F: 136—137°. — $2C_{17}H_{21}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$. Amorphes blaugraues Pulver. Verkohlt bei 197°.

[4-Amino-2-methyl-benzolazo]-ameisensäure-anilid $C_{14}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Toluchinon-imid-(4)-phenylsemicarbazon-(1) $HN{:}C_6H_3(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, Bd. XII, S. 381.

Benzoesäuremethylester-⟨2 azo 6⟩-[3-amino-toluol], o-Benzoesäuremethylester-azo-m-toluidin, 4-Amino-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(2′)-methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 3′-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 2236) aus diazotiertem Anthranilsäuremethylester und m-Toluidinhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 279). — Rote Nadeln (aus Ligroin). F: 93°. Schwerer löslich in Ligroin als der 3′-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[3-amino-toluol], p-Benzolsulfonsäure-azo-m-toluidin, 4-Amino-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und m-Toluidinhydrochlorid in wäßr. Lösung (GRIESS, *B.* **15**, 2189). — Hellgelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[3-dimethyl-amino-toluol], 4-Dimethylamino-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{15}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und salzsaurem Dimethyl-m-toluidin (SAMELSON, *B.* **33**, 3480; GOLDSCHMIDT, KELLER, *B.* **35**, 3536, 3538). — Rotbraunes Pulver. Erweicht bei 210° und ist bei 225° verkohlt; schwer löslich in Wasser und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln; sehr hygroskopisch (S.). — Bariumsalz. Sechsseitige braune Täfelchen (S.).

4.4′-Diamino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-4′-acetamino-2.3′-dimethyl-azobenzol (s. u.) mit Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 88013; *Frdl.* **4**, 1021). — Orangerote Blättchen (aus Benzol). F: 100°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol, Alkohol und verd. Säuren.

4-Amino-4′-acetamino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-4′-acetamino-2.3′-dimethyl-azobenzol (S. 345) mit Natriumsulfid (Hö. Fa., D. R. P. 88013; *Frdl.* **4**, 1021). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, schwer löslich in verd. Säuren.

3. *Azoderivate des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)* $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 880).

α-[5-Acetamino-2-methyl-benzolazo]-α-nitro-äthan $C_{11}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu 2-[(α-Nitro-äthyliden)-hydrazino]-4-acetamino-toluol $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N{:}C(NO_2) \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 656.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4 - Amino - toluol] - ⟨2 azo 4⟩ - phenol, 4′ - Oxy - 5 - amino - 2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 4′-Oxy-5-acetamino-2-methyl-azobenzol (s. u.) mit 20 Tln. 20%iger Salzsäure, bis eine tiefrote Lösung entsteht, läßt dann erkalten und zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle durch Kaliumcarbonat (Wallach, *B.* **15**, 2827, 2835). — Gelbbraune Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 172°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien und Säuren.

CH3
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH2

[4 - Acetamino - toluol] - ⟨2 azo 4⟩ - phenol, 4′ - Oxy - 5 - acetamino - 2 - methyl - azobenzol $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in eine gut gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-4-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 133) in 2 Mol.-Gew. Salzsäure und Hinzufügen einer alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenol; man fällt die Lösung durch Säure und reinigt durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure (W., *B.* **15**, 2826). — Goldgelbe bis rotgelbe Blättchen. F: 252—253°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

CH3
HO·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH·CO·CH3

[4-Acetamino-toluol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-4-acetamino-toluol mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (W., *B.* **15**, 2830). — Rote Krystalle. F: 275—276°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe ab.

OH CH3
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH·CO·CH3

[4 - Benzolsulfamino - toluol] - ⟨2 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 2-Amino-4-benzolsulfamino-toluol (Bd. XIII, S. 139) mit Natriumnitrit und Salzsäure und Kuppeln mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **89**, 1294). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig). F: 247—248°.

OH CH3
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH·SO2·C6H5

[4 - Amino - toluol] - ⟨2 azo 4⟩ - [N.N - dimethyl - anilin], 5-Amino - 4′ - dimethylamino - 2 - methyl - azobenzol $C_{15}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 4′-Dimethylamino-5-acetamino-2-methyl-azobenzol (s. u.) mit 10 Tln. verd. Schwefelsäure (1:4) (Wallach, *A.* **234**, 356). — Musivgoldähnliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145°. Kaum löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol.

CH3
(CH3)2N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH2

[4-Acetamino-toluol]-⟨2 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4′-Dimethylamino-5-acetamino-2-methyl-azobenzol $C_{17}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-4-acetamino-toluol in wenig Wasser und 2 Mol.-Gew. Salzsäure allmählich mit einer gekühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und trägt die erhaltene Lösung in eine auf 0° abgekühlte alkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin ein; man läßt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser (Wallach, *A.* **234**, 355). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 200°. — $C_{17}H_{20}ON_4 + HCl$. Grünlich schimmernde Kryställchen, die sich in Wasser mit tiefroter Farbe lösen.

CH3
(CH3)2N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH·CO·CH3

[4 - Acetamino - toluol] - ⟨2 azo 4⟩ - [N.N - diäthyl - anilin], 4′ - Diäthylamino - 5 - acetamino - 2 - methyl - azobenzol $C_{19}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von diazotiertem 2-Amino-4-acetamino-toluol in eine alkoh. Lösung von Diäthylanilin (W., *A.* **234**, 359). — Rötlichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser; löslich in Säuren mit roter Farbe.

CH3
(C2H5)2N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH·CO·CH3

5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat, neben 5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216) und etwas 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) (Elbs, Schwarz, *Z. El. Ch.* **5**, 113; *C.* **1898 II**, 776; *J. pr.* [2] **63**, 562). Aus 5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-azoxybenzol durch Einw. von Natriumamalgam in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, neben 5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 656) (Buckney, *B.* **11**, 1453). Aus 5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-hydrazobenzol durch Oxydation mit Luft in siedender,

CH3 CH3
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩
NH2 NH2

alkoholischer, mit etwas Natronlauge versetzter Lösung (E., SCH., *J. pr.* [2] **63**, 565; vgl. B.). Durch Kupplung von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol mit β-Naphtholdisulfonsäure und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs mit Glykose, Zink, Zinn oder Formaldehyd in alkal. Lösung (POIRRIER, D. R. P. 62352; *Frdl.* **3**, 730). — Dunkelrote Nadeln oder bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 158—159° (E., SCH., *J. pr.* [2] **63**, 564), 159° (B.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol (B.), leicht löslich in Benzol, Aceton, fast unlöslich in Petroläther (E., SCH., *J. pr.* [2] **63**, 564). — Läßt sich in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam zu 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-hydrazobenzol reduzieren (B.). — Salze: E., SCH., *J. pr.* [2] **63**, 565. Hydrochlorid. Hellbraune Blättchen (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. 100 ccm Salzsäure (D: 1,045) lösen bei 20° 0,012 g, bei 100° 0,168 g. — Sulfat. Hellbraune mikroskopische Nadeln. — $C_{14}H_{16}N_4 + 2\,HCl + PtCl_4$. Hellbraunes Pulver.

3-p-Toluolazo-4-amino-toluol, p-Toluol-azo-p-toluidin, 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 1 Tl. p.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) in 2—3 Tle. geschmolzenes p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) ein, fügt auf 1 Mol.-Gew. p.p'-Diazoaminotoluol 1 Mol.-Gew. salzsaures p-Toluidin hinzu und erwärmt das Gemisch 10—12 Stdn. bei 65°; man neutralisiert die vorhandene Salzsäure genau mit Natronlauge, trennt von der Salzlauge und destilliert das freie p-Toluidin mit Wasserdampf ab (NOELTING, WITT, *B.* **17**, 78; ZINCKE, LAWSON, *B.* **19**, 1453). — Orangerote Nadeln (aus Essigester). F: 118,5° (N., WITT). Leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, sehr leicht in Benzol (N., WITT). Die Salze sind in trocknem Zustande blaßgelb, in Lösung grün (N., WITT). — Liefert beim vorsichtigen Behandeln in essigsaurer Lösung mit Chromsäure das 2-p-Tolyl-5-methyl-benztriazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3804) (ZINCKE, *B.* **18**, 3143). Wird durch Reduktionsmittel in 3.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) und p-Toluidin übergeführt (N., WITT). Läßt sich durch rauchende Schwefelsäure in eine Disulfonsäure (s. u.) überführen (N., WITT). Liefert in alkoholischer, mit Mineralsäure (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) versetzter Lösung bei Einw. von salpetriger Säure Diazoniumsalze (Syst. No. 2204) (Z., LA., *B.* **19**, 1453). Über aus diazotiertem 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol dargestellte Disazofarbstoffe vgl. *Schultz, Tab.* No. 230 bis 236. 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol läßt sich durch Behandlung mit Nitrosylsulfat in konz. Schwefelsäure, Zufügen von Wasser und Aufkochen in 6-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 141) überführen (N., KOHN, *B.* **17**, 362). Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol das Methyl-ang.-naphthophenazin der Formel I (Syst. No. 3490) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157861; *C.* **1905** I, 483; ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* **38**, 1815). Liefert mit Benzaldehyd bei mehrstündigem Stehen in Gegenwart von Benzoesäure oder Eisessig 1-p-Toluidino-6-methyl-2-phenyl-benzimidazol (Formel II) (Syst. No. 3487) (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 505; BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 106; *C.* **1905** I, 1103; vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 22). Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid 6-Acetamino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 352) (N., WITT). Bei der Einw. von Phosgen auf die Lösung von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol in Benzol entsteht das p-Tolyl-oxo-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrid der nebenst. Formel (Syst. No. 3876) (BUSCH, HARTMANN, *B.* **32**, 2968). Beim Erhitzen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 90—100° entsteht Azotolin (Bd. XIV, S. 151) (N., WITT; vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 252). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol und salzsaurem α-Naphthylamin mit α-Naphthylamin auf 140° (WITT, *B.* **18**, 1119) oder in Phenol auf ca. 130° (WITT, *B.* **19**, 442) entsteht das salzsaure Salz des Amino-methyl-ang.-naphthophenazins (Eurhodins) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3722) (WITT, *B.* **19**, 442). Ähnlich läßt sich mit Benzyl-α-naphthylamin das entsprechende Benzyleurhodin $C_{24}H_{19}N_3$ erhalten (WITT, D. R. P. 75911; *Frdl.* **4**, 381). — $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Weißlichgelbe Nadeln (N., WITT).

[6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol]-disulfonsäure $C_{14}H_{15}O_6N_3S_2 = C_{14}H_{13}N_3(SO_3H)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von 1 Tl. salzsaurem 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure (mit 26% SO_3) auf dem Wasserbade (NOELTING,

Witt, *B.* **17**, 80). — Grauweiße Nadeln. — $BaC_{14}H_{13}O_6N_3S_2 + 4H_2O$. Braunrotes Krystallpulver.

3-p-Toluolazo-4-benzylamino-toluol, 6-Benzylamino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol und Benzylchlorid beim Erhitzen in Alkohol in Gegenwart von Soda (Busch, Bergmann, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 106, 108; *C.* **1905** I, 1104). — Hellrote Nadeln oder Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 75°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, leicht in Äther und siedendem Alkohol. Die Lösungen in konz. Mineralsäuren sind grün. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton 6-Benzalamino-3.4'-dimethyl-azobenzol (s. u.). Gibt in alkoholisch salzsaurer Lösung mit Nitritlösung 6-Benzylnitrosamino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 354). — Hydrochlorid. Bräunlichgelbe Krystalle. Schmilzt unscharf gegen 118°. Wird durch Wasser zerlegt.

3-p-Toluolazo-4-benzalamino-toluol, 6-Benzalamino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 6-Benzylamino-3.4'-dimethyl-azobenzol (s. o.) mit Kaliumpermanganat in Aceton (Bu., Be., *C.* **1905** I, 1102). — Rotes Öl. Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei gewöhnlicher Temperatur Benzaldehyd ab. Lagert sich beim Erhitzen mit Eisessig in 1-p-Toluidino-6-methyl-2-phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) um (Bu., Be.; vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 22).

3-p-Toluolazo-4-acetamino-toluol, 6-Acetamino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) mit Essigsäureanhydrid (Noelting, Witt, *B.* **17**, 80). — Gelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 157°.

3-p-Toluolazo-4-benzamino-toluol, 6-Benzamino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol durch Benzoylierung (N., W., *B.* **17**, 80). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

[2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-urethan, 6-Carbäthoxyamino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{17}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351), gelöst in Benzol, mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) bei Gegenwart von Pyridin (Busch, Hartmann, *B.* **32**, 2970). Durch kurzes Erwärmen des p-Tolyl-oxo-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrids der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3876) mit alkoh. Kalilauge (B., H., *B.* **32**, 2970). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Äther. Nicht basisch.

[2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-harnstoff, 6-Ureido-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{15}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von p-Tolyl-oxo-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrid (Syst. No. 3876) mit alkoh. Ammoniak (B., H., *B.* **32**, 2970). — Strohgelbe Blättchen. F: 207°. Schwer löslich, außer in heißem Eisessig. Alkoholische Salzsäure löst mit dunkelroter Farbe.

N-Phenyl-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-harnstoff, 6-[ω-Phenyl-ureido]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) mit Phenylisocyanat in Benzol (Goldschmidt, Rosell, *B.* **23**, 501). Durch Erhitzen von p-Tolyl-oxo-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrid (Syst. No. 3876) mit Anilin auf 130° (Busch, Hartmann, *B.* **32**, 2971). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 219° (G., R.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Benzol (B., H.).

N-Methyl-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff, 6-[ω-Methyl-thioureido]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{18}N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol und Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) beim Erhitzen in Alkohol auf dem Wasserbade (Busch, Bergmann, *C.* **1905** I, 1104). — Braune Nadeln. F: 154—155°. Leicht löslich in Eisessig. Wird von siedendem Eisessig nicht verändert.

N-Phenyl-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff, 6-[ω-Phenyl-thioureido]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{20}N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol und 1 Mol.-Gew. Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) in alkoholischer Lösung (BUSCH, HARTMANN, *B.* **32**, 2963). — Gelbe bis bräunlichgelbe Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 149° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in warmem Benzol, schwerer in Alkohol und Äther. Geht beim Erwärmen der Eisessiglösung oder beim Versetzen der Benzollösung mit fein verteiltem Quecksilberoxyd in das p-Tolyl-phenylimino-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3876) über.

N-[3-Nitro-phenyl]-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff, 6-[ω-(3-Nitro-phenyl)-thioureido]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{19}O_2N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol und 3-Nitrophenylsenföl (Bd. XII, S. 709) in alkoh. Lösung (BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1104). — Gelbbraune Blättchen. F: 164°. — Liefert beim Eintragen von fein verteiltem Quecksilberoxyd in die Benzollösung das p-Tolyl-(3-nitro-phenylimino)-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrid nebenstehender Formel (Syst. No. 3876).

N-o-Tolyl-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff, 6-[ω-o-Tolyl-thioureido]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{22}H_{22}N_4S$, Formel I. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol und o-Tolylsenföl (Bd. XII, S. 813) in Alkohol (BU., BE., *C.* **1905** I, 1104). —

Braungelbe Blätter (aus Alkohol). F: 157°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol. — Wird beim Erwärmen mit Eisessig oder beim Versetzen der Benzollösung mit fein verteiltem Quecksilberoxyd in das p-Tolyl-o-tolylimino-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrid der Formel II (Syst. No. 3876) umgewandelt.

N-p-Tolyl-N'-[2-p-toluolazo-4-methyl-phenyl]-thioharnstoff, 6-[ω-p-Tolyl-thioureido]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{22}H_{22}N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol und p-Tolylsenföl (Bd. XII, S. 956) (BUSCH, HARTMANN, *B.* **32**, 2966). — Braungelbe Blätter oder Prismen (aus absolutem Alkohol). Färbt sich oberhalb 150° dunkel und schmilzt bei 155° zu einem grünlichschwarzen Öl. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. — Gibt beim Eintragen von fein verteiltem Quecksilberoxyd in die Benzollösung das p-Tolyl-p-tolylimino-methyl-benzo-1.2.4-triazindihydrid nebenstehender Formel (Syst. No. 3876).

2'-p-Toluolazo-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) $C_{21}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Erhitzen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) mit Salzen der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) und Wasser im Druckgefäß bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 146950; *C.* **1903** II, 1401). — F: 226° bis 227° (H. F., D. R. P. 146950). — Sulfurierung: H. F., D. R. P. 150469; *C.* **1904** I, 1115.

N-[2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-leukauramin $C_{31}H_{35}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) und 1 Mol.-Gew. 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol durch 12-stdg. Stehenlassen und kurzes Erwärmen auf höchstens 40° (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **34**, 885). — Rubinrote Nadeln (aus Benzol + etwas Petroläther). F: 174,5°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Aceton, sehr leicht in Chloroform und heißem Benzol. Lösung in Eisessig blau, in konz. Schwefelsäure orangegelb, nach Zusatz von Wasser grün. Wird durch Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in die Ausgangsprodukte gespalten. Durch Kochen

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mit Alkohol entsteht, neben p-Toluidin und schmierigen Produkten, N-[2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-auramin (s. u.).

N-[2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-auramin $C_{31}H_{33}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit 1 Mol.-Gew. 6-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol (S. 351) in 96%igem Alkohol oder durch Kochen von N-[2-p-Toluolazo-4-methyl-phenyl]-leukauramin (S. 353) mit Alkohol bis zur völligen Lösung (M., H., *B.* **34**, 886). — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Benzol, Aceton und Chloroform; löslich in Eisessig mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Wird in alkoh. Lösung durch Natriumamalgam zur Leukoverbindung (S. 353) reduziert. Wird durch Erwärmen mit konz. Salzsäure in 4.4′-Bis-dimethylamino-benzophenon (Bd. XIV, S. 89) und 6-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol gespalten.

3-p-Toluolazo-4-benzolsulfamino-toluol, 6-Benzolsulfamino-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{20}H_{19}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol (S. 351) und Benzolsulfochlorid in Pyridin (BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 107; *C.* **1905 I**, 1103). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Liefert in alkoh. Lösung mit Alkalilaugen rote Salze. Diese werden durch viel Wasser hydrolysiert. Überschüssiges Alkali fällt sie aus wäßr. Lösung als gelbe Gallerte.

3-p-Toluolazo-4-thionylamino-toluol, 6-Thionylamino-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 10 g 6-Amino-3.4′-dimethyl-azobenzol (S. 351) in 30 ccm trocknem Benzol mit 5 g Thionylchlorid bis zur vollkommenen Lösung (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2199). — Braunrote Warzen (aus Petroläther). Schmilzt unter Erweichen zwischen 95° und 105°. Zerfällt beim Erhitzen unter 30 mm Druck auf 170° in Schwefeldioxyd, Schwefel und das 2-p-Tolyl-5-methyl-benztriazol der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3804).

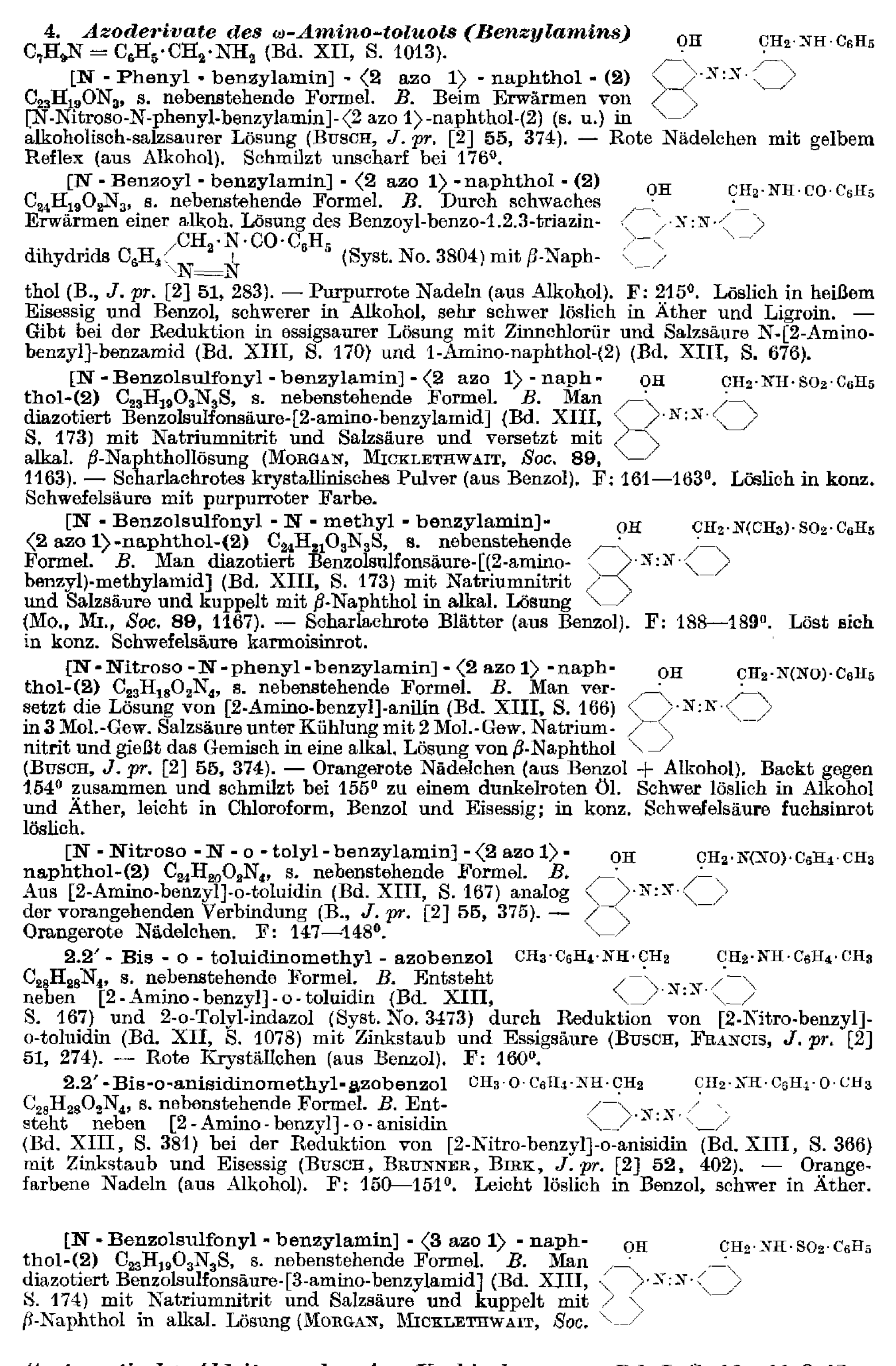
3-p-Toluolazo-4-benzylnitrosamino-toluol, 6-Benzylnitrosamino-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen von 6-Benzylamino-3.4′-dimethyl-azobenzol (S. 352) in alkoholisch-salzsaurer Lösung mit Nitritlösung (BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 108; *C.* **1905 I**, 1104). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 3⟩-[4-methylamino-toluol], 6-Methylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4.N-Dimethyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4′) (Syst. No. 2237) durch allmähliches Versetzen einer gekühlten Lösung von 2 g Methyl-p-toluidin-hydrochlorid (Bd. XII, S. 902) in 20 ccm Wasser und 1 ccm verd. Schwefelsäure mit 2,3 g in 150 g Wasser suspendierter p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202); nach 10—12-stdg. Stehen scheidet sich die 6-Methylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) aus (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2082). — Tiefviolette Prismen (aus Wasser). F: 198—199°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig; leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 3-Amino-4-methylamino-toluol (Bd. XIII, S. 153).

6.6′-Bis-acetamino-3.3′-dimethyl-azobenzol $C_{18}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1002) in alkoholischer, mit wenig Essigsäure versetzter Lösung mit Natriumamalgam (BANKIEWICZ, *B.* **22**, 1397). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalien.

6.6′-Bis-benzamino-3.3′-dimethyl-azobenzol $C_{28}H_{24}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-benzamino-toluol (Bd. XII, S. 1003), gelöst in Alkohol, mit Zink und Ammoniak (MIXTER, *Am.* **17**, 449). — Orangefarbene Fäden (aus Eisessig). F: 242°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kochendem Eisessig.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.



4. *Azoderivate des ω-Amino-toluols (Benzylamins)* $C_7H_9N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1013).

[N-Phenyl-benzylamin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [N-Nitroso-N-phenyl-benzylamin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) (s. u.) in alkoholisch-salzsaurer Lösung (Busch, *J. pr.* [2] **55**, 374). — Rote Nädelchen mit gelbem Reflex (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 176°.

[N-Benzoyl-benzylamin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch schwaches Erwärmen einer alkoh. Lösung des Benzoyl-benzo-1.2.3-triazin-dihydrids $C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5}_{N{=}N}$ (Syst. No. 3804) mit β-Naphthol (B., *J. pr.* [2] **51**, 283). — Purpurrote Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Löslich in heißem Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure N-[2-Amino-benzyl]-benzamid (Bd. XIII, S. 170) und 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676).

[N-Benzolsulfonyl-benzylamin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Benzolsulfonsäure-[2-amino-benzylamid] (Bd. XIII, S. 173) mit Natriumnitrit und Salzsäure und versetzt mit alkal. β-Naphthollösung (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **89**, 1163). — Scharlachrotes krystallinisches Pulver (aus Benzol). F: 161—163°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

[N-Benzolsulfonyl-N-methyl-benzylamin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{21}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Benzolsulfonsäure-[(2-amino-benzyl)-methylamid] (Bd. XIII, S. 173) mit Natriumnitrit und Salzsäure und kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 1167). — Scharlachrote Blätter (aus Benzol). F: 188—189°. Löst sich in konz. Schwefelsäure karmoisinrot.

[N-Nitroso-N-phenyl-benzylamin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die Lösung von [2-Amino-benzyl]-anilin (Bd. XIII, S. 166) in 3 Mol.-Gew. Salzsäure unter Kühlung mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit und gießt das Gemisch in eine alkal. Lösung von β-Naphthol (Busch, *J. pr.* [2] **55**, 374). — Orangerote Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). Backt gegen 154° zusammen und schmilzt bei 155° zu einem dunkelroten Öl. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig; in konz. Schwefelsäure fuchsinrot löslich.

[N-Nitroso-N-o-tolyl-benzylamin]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Amino-benzyl]-o-toluidin (Bd. XIII, S. 167) analog der vorangehenden Verbindung (B., *J. pr.* [2] **55**, 375). — Orangerote Nädelchen. F: 147—148°.

2.2'-Bis-o-toluidinomethyl-azobenzol $C_{28}H_{28}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben [2-Amino-benzyl]-o-toluidin (Bd. XIII, S. 167) und 2-o-Tolyl-indazol (Syst. No. 3473) durch Reduktion von [2-Nitro-benzyl]-o-toluidin (Bd. XII, S. 1078) mit Zinkstaub und Essigsäure (Busch, Francis, *J. pr.* [2] **51**, 274). — Rote Kryställchen (aus Benzol). F: 160°.

2.2'-Bis-o-anisidinomethyl-azobenzol $C_{28}H_{28}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben [2-Amino-benzyl]-o-anisidin (Bd. XIII, S. 381) bei der Reduktion von [2-Nitro-benzyl]-o-anisidin (Bd. XIII, S. 366) mit Zinkstaub und Eisessig (Busch, Brunner, Birk, *J. pr.* [2] **52**, 402). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther.

[N-Benzolsulfonyl-benzylamin]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Benzolsulfonsäure-[3-amino-benzylamid] (Bd. XIII, S. 174) mit Natriumnitrit und Salzsäure und kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Morgan, Micklethwait, *Soc.*

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

89, 1164). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 170—172°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

[N - Benzolsulfonyl - N - methyl - benzylamin] - ⟨3 azo 1⟩ - naphthol - (2) $C_{24}H_{21}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Benzolsulfonsäure-[(3-amino-benzyl)-methylamid] (Bd. XIII, S. 174) mit Natriumnitrit und Salzsäure und kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* 89, 1167). — Rotbraune Platten mit 1 Mol. Benzol (aus Benzol). Wird bei 100° benzolfrei und schmilzt unscharf zwischen 150° und 160°. Löst sich karmoisinrot in konz. Schwefelsäure.

OH CH₂·N(CH₃)·SO₂·C₆H₅ ·N:N·

[N-Benzolsulfonyl-benzylamin] - ⟨4 azo 1⟩ - naphthol-(2) $C_{23}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert Benzolsulfonsäure-[4-amino-benzylamid] (Bd. XIII, S. 176) mit Natriumnitrit und Salzsäure und kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* 89, 1164). — Orangerote Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 188°. Löslich in der Hitze in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

OH ·N:N· ·CH₂·NH·SO₂·C₆H₅

3. Azoderivate der Monoamine $C_8H_{11}N$.

1. *Azoderivate des 3-Amino-o-xylols (vic.-o-Xylidins)* $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1101).

6 - Benzolazo - 3 - amino - o - xylol, Benzol - azo - vic. - o - xylidin, 4-Amino-2.3-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Eintröpfeln von Benzoldiazoniumchloridlösung, erhalten aus 7,6 g Anilin, in eine stets auf 40—45° gehaltene Lösung von 10 g vic.-o-Xylidin in 80 g Alkohol; man zerlegt das Hydrochlorid mit Ammoniak (Menton, *A.* 263, 333). — Rotgelbe Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 98°. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit 2 Tln. Anilin auf 150° entsteht das 3.6-Diamino-1.2-dimethyl-phenazin-chlorphenylat-(10) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3748). — $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Dunkelviolettes Krystallpulver. Die Lösungen sind rot.

H₃C CH₃ ·N:N· ·NH₂

CH₃ CH₃· H₂N· N N ·NH₂ Cl C₆H₅

o-Xylol-⟨3 azo 6⟩-[3-amino-o-xylol], vic.-o-Xylol-azo-vic.-o-xylidin, 4-Amino-2.3.2'.3'-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzols (S. 357). — Gelbe glänzende Blättchen (aus Benzol). F: 110,5°; zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in vic.-o-Xylidin und 3.6-Diamino-o-xylol (Noelting, Forel, *B.* 18, 2684).

H₃C CH₃ H₃C CH₃ ·N:N· ·NH₂

2. *Azoderivat des 4-Amino-o-xylols (asymm. o-Xylidins)* $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1103).

o - Xylol - ⟨4 azo 5⟩ - [4 - amino-o-xylol], asymm.-o-Xylol-azo - asymm. - o - xylidin, 6-Amino-3.4.3'.4'-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzols (S. 357). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 179°; schwer löslich in Alkohol (Noelting, Forel, *B.* 18, 2685).

CH₃ CH₃ CH₃· ·N:N· ·CH₃ H₂N

3. *Azoderivate des 2-Amino-m-xylols (vic.-m-Xylidins)* $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1107).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-amino-m-xylol], p-Nitro-benzol-azo-vic.-m-xylidin, 4'-Nitro-4-amino-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in Form seines salzsauren Salzes durch Kupplung von vic.-m-Xylidin mit diazotiertem 4-Nitro-anilin in Gegenwart von etwas Natriumacetat (Friedländer, Brand, *M.* 19, 641). — Dunkelrote Nädelchen. F: 174—177°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbstichigrot. — Hydrochlorid. Dunkelrote krystallinische Flocken.

CH₃ O₂N· ·N:N· ·NH₂ CH₃

m-Xylol-⟨2 azo 5⟩-[2-amino-m-xylol], vic.-m-Xylol-azo-vic.-m-xylidin, 4′-Amino-2.6.3′.5′-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2′-Amino-2.4.3′.5′-tetramethyl-azobenzols (s. u.). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 77,5°; leicht löslich in absol. Alkohol und in Benzol (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2684). — $2C_{16}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rotes Krystallpulver.

4. ***Azoderivate des 4-Amino-m-xylols (asymm. m-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1111).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-amino-m-xylol](?), p-Nitro-benzol-azo-asymm.-m-xylidin(?), 4′-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzol(?) $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. Noelting, Forel, *B.* **18**, 2677, 2681. — *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzol-diazonium-chlorid-(1) mit einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem asymm. m-Xylidin(?) fällt ein voluminöser rötlicher Niederschlag (Diazoaminoverbindung) aus; nach mehrstündigem Stehen wandelt sich diese Verbindung in das salzsaure Salz des 4′-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzols(?) um, das man durch Ammoniak zerlegt (Meldola, *Soc.* **43**, 428). — Ziegelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. — Wird von Schwefelammonium in 2.4′-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol(?) (s. u.) umgewandelt. — Die Salze krystallisieren meist in roten violettglänzenden Nadeln und sind unlöslich in Alkohol. — $2C_{14}H_{14}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Metallgrüne Täfelchen.

m-Xylol-⟨4 azo 5⟩-[4-amino-m-xylol], asymm.-m-Xylol-azo-asymm.-m-xylidin, 2′-Amino-2.4.3′.5′-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, Formel I. *B.* Man mischt unter starkem Abkühlen 121 g asymm. m-Xylidin mit 157 g des salzsauren Salzes des asymm. m-Xylidins, trägt langsam eine 20—25%ige Lösung von 69 g $NaNO_2$ ein, schüttelt das Produkt mit Äther aus, verdunstet rasch die äther. Lösung und gibt zum Rückstande 120 g asymm. m-Xylidin und 10—15 g des salzsauren Salzes des asymm. m-Xylidins; das Gemisch wird einige Stunden bei 50° digeriert und, wenn eine Probe beim Erwärmen mit Säure nicht mehr Stickstoff entwickelt, mit mäßig verdünnter Salzsäure ausgekocht; das ausgeschiedene Salz wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und durch Ammoniak zerlegt (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2682). — Orangegelbe Blättchen. F: 78°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol (N., F.). — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in asymm. m-Xylidin und 4.5-Diamino-m-xylol (N., F.). Wird in Eisessig durch Kaliumdichromatlösung zu 2-[2.4-Dimethyl-phenyl]-4.6-dimethyl-benztriazol (Formel II) (Syst. No. 3805) oxydiert (Zincke, Jaenke, *B.* **21**, 544). — $C_{16}H_{19}N_3 + HCl$. Hellgelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol (N., F.).

I. II.

[4-Amino-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-amino-m-xylol](?), p-Anilin-azo-asymm.-m-xylidin (?), 2.4′-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol (?) $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4′-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-azobenzol(?) (s. o.) mit Schwefelammonium (Meldola, *Soc.* **43**, 432). — Goldgelbe Schuppen (aus Wasser). F: 163°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Benzol. Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Brauner amorpher Niederschlag.

2.2′-Bis-benzamino-3.5.3′.5′-tetramethyl-azobenzol $C_{30}H_{28}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 5-Nitro-4-benzamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1128) mit Zink und Ammoniak (Mixter, *Am.* **17**, 451). — Orangefarbene Fäden (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 280—290°, ohne zu schmelzen.

[4-Dimethylamino-m-xylol]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{20}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-6-dimethylamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 183) und kuppelt mit β-Naphthol (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **91**, 366). — Prismatische Krystalle (aus Benzol). F: 140—142°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Benzolsulfamino-m-xylol]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{24}H_{21}O_3N_3S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-6-benzolsulfamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 184) durch Kupplung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 1296). — Scharlachrote Nadeln (aus Benzol). F: 241°.

[4-(Benzolsulfonyl-methylamino)-m-xylol]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{25}H_{23}O_3N_3S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-6-[benzolsulfonyl-methylamino]-m-xylol (Bd. XIII, S. 184) durch Kupplung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 1298). — Scharlachrote Krystalle (aus Eisessig oder Benzol). Schmilzt oberhalb 260°.

[4-(p-Toluolsulfonyl-methylamino)-m-xylol]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{26}H_{25}O_3N_3S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Rote Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 177—178° (Mo., Mi., *Soc.* **91**, 364).

[4-Methylnitrosamino-m-xylol]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{19}H_{18}O_2N_4 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N(CH_3)\cdot NO$. *B.* Man behandelt 4-Amino-6-methylamino-m-xylol in salzsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit und kuppelt mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., Mi., *Soc.* **91**, 365). — Rote Prismen (aus Benzol). F: 195—196°.

5. ***Azoderivat des 5-Amino-m-xylols (symm. m-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1131).

m-Xylol-⟨5 azo 2⟩-[5-amino-m-xylol], symm.-m-Xylol-azo-symm.-m-xylidin, 4-Amino-2.6.3′.5′-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2′-Amino-2.4.3′.5′-tetramethyl-azobenzols (S. 357). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2684). — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in symm. m-Xylidin und 2.5-Diamino-m-xylol (N., F.).

CH3 CH3
·N:N· ·NH2
CH3 CH3

6. ***Azoderivate des eso-Amino-p-xylols (p-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1135).

5-Benzolazo-2-amino-p-xylol, Benzol-azo-p-xylidin, 4-Amino-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung in eine 50° heiße alkoholische Lösung von p-Xylidin (Troeger, Westerkamp, *Ar.* **247**, 684). — Dunkelorangeglänzendes Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin), goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 104—105°. — $C_{14}H_{15}N_3 + HCl$. Rote Nadeln. — $C_{14}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Violette Nadeln. — $C_{14}H_{15}N_3 + HNO_3$. Blaue Nadeln, die bei 110° unter Grünfärbung Salpetersäure verlieren. — Oxalat. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol).

CH3
·N:N· ·NH2
CH3

m-Xylol-⟨4 azo 5⟩-[2-amino-p-xylol], asymm.-m-Xylol-azo-p-xylidin, 4′-Amino-2.4.2′.5′-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einem Gemisch von 26 g salzsaurem asymm. m-Xylidin und 20 g p-Xylidin 50 ccm Natriumnitritlösung (im Liter 227 g $NaNO_2$ enthaltend) und erwärmt die entstandene Diazoaminoverbindung mit 20 g p-Xylidin und 4 g salzsaurem p-Xylidin auf dem Wasserbade (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2686; vgl. Nietzki, *B.* **13**, 471). — Dunkelorangegelbe blauschillernde Blättchen (aus Alkohol). F: 110—111° (Noe., F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Ni.). — Wird bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in asymm. m-Xylidin und 2.5-Diamino-p-xylol zerlegt (Ni.). — Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 237, 238. — $C_{16}H_{19}N_3 + HCl$. Rote Nadeln. Wird durch reines Wasser zersetzt. Sehr wenig löslich in salzsäurehaltigem Wasser, leicht in Alkohol (Ni.). — $2C_{16}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Blauschillernde Nadeln (Ni.).

CH3 CH3
CH3· ·N:N· ·NH2
CH3

p-Xylol-⟨2 azo 5⟩-[2-amino-p-xylol], p-Xylol-azo-p-xylidin, 4-Amino-2.5.2′.5′-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 2′-Amino-2.4.3′.5′-tetramethyl-azobenzols (S. 357). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: 150°; wird von Zinn und Salzsäure in p-Xylidin und 2.5-Diamino-p-xylol zerlegt (Noelting, Forel, *B.* **18**, 2685).

CH3 CH3
·N:N· ·NH2
CH3 CH3

[4-Amino-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2-amino-p-xylol], p-Anilin-azo-p-xylidin, 4.4′-Diamino-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kombination von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit p-Xylidin und Reduktion des Produkts mit Schwefelalkalien (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 72392; *Frdl.* **3**, 734). — Bronzeglänzende Blättchen. F: 160—162°; schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Benzol (A.-G. f. A., D. R. P. 72392). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 72392, 83216; *Frdl.* **4**, 985.

CH3
H2N· ·N:N· ·NH2
CH3

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4. Azoderivate der Monoamine $C_9H_{13}N$.

1. ***Azoderivat des 5-Amino-1.2.4-trimethyl-benzols (Pseudocumidins)*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1150).

[1.2.4-Trimethyl-benzol]-⟨5 azo 6⟩-[5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol], Pseudocumol-⟨5 azo 6⟩-[5-amino-pseudocumol], Pseudocumol-azo-pseudocumidin, 6-Amino-2.3.5.2'.4'.5'-hexamethyl-azobenzol $C_{18}H_{23}N_3$, Formel I. *B.* Man trägt die Lösung von diazotiertem Pseudocumidin in eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von Pseudocumidin in Eisessig ein und erwärmt die entstandene Diazoaminoverbindung mit Pseudocumidin und salzsaurem Pseudocumidin auf 60—80° (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1147). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 138—139°; leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, weniger in Alkohol (N., B.). — Zerfällt beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür in Pseudocumidin und 5.6-Diamino-pseudocumol (Bd. XIII, S. 190) (N., B.). Liefert bei Behandlung mit Kaliumdichromat und Eisessig 2-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-4.5.7-trimethyl-benztriazol (Formel II) (Syst. No. 3806) (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 547).

2. ***Azoderivat des 2-Amino-1.3.5-trimethyl-benzols (Mesidins)*** $C_9H_{13}N = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1160).

[2-Benzolsulfamino-1.3.5-trimethyl-benzol]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), [2-Benzolsulfamino-mesitylen]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{25}H_{23}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-4-benzolsulfamino-1.3.5-trimethyl-benzol und *β*-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 1300). — Kupferrote Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 222°. — Natriumsalz. Tiefrot.

b) Azoderivate eines Monoamins $C_nH_{2n-7}N$.

8-Benzolazo-5-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), 4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem ar. Tetrahydro-*α*-naphthylamin (Bd. XII, S. 1197); man fällt mit Natriumacetat rotviolette Flocken, die sich nach mehrstündigem Stehen dunkelblau färben (BAMBERGER, BORDT, *B.* **22**, 626). — Stahlblaue glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, reichlich in Alkohol und Eisessig (BA., BO.). Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* **22**, 2069.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 8⟩-[5-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)], [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)] $C_{16}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und ar. Tetrahydro-*α*-naphthylamin in Essigsäure (MORGAN, RICHARDS, *Journ. Soc. chem. Ind.* **24**, 653; *C.* **1905** II, 331). — Dunkelbraune Flocken (aus Essigester). — Hydrochlorid. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 8⟩-[5-dimethylamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)], [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)] $C_{18}H_{20}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_{10} \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Dimethyl-[ar.-tetrahydro-*α*-naphthylamin] in Gegenwart überschüssiger wäßriger Natriumacetatlösung (MO., R., *Journ. Soc. chem. Ind.* **24**, 654; *C.* **1905** II, 331). — Rote Prismen (aus Alkohol oder Essigester). F: 150—152°.

[Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)]-⟨5 azo 8⟩-[5-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)], [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-⟨5 azo 4⟩-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)] $C_{20}H_{23}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. ar. Tetrahydro-*α*-naphthylamin und 1 Mol.-Gew. Amylnitrit (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* **23**, 1134). Durch Kupplung von diazotiertem ar. Tetrahydro-*α*-naphthylamin mit ar. Tetrahydro-*α*-naphthylamin in Essigsäure (MO., R., *Journ. Soc. chem. Ind.* **24**, 653; *C.* **1905** II, 331). — Orangerote glänzende Nadeln (aus siedendem Alkohol).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

F: 135—140° (Mo., R.), 141° (B., L.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol (B., L.).

8-α-Naphthalinazo-5-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Naphthalin-⟨1 azo 8⟩-[5-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)], 4-α-Naphthalinazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) $C_{20}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem α-Naphthylamin mit ar. Tetrahydro-α-naphthylamin (Mo., R., *Journ. Soc. chem. Ind.* **24**, 653; *C.* **1905 II**, 331). — Rötlich schwarze Krystalle (aus Methylalkohol). In konz. Schwefelsäure violett löslich.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[5-amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)], [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)] $C_{16}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und salzsaurem ar. Tetrahydro-α-naphthylamin in Wasser (Bamberger, Bordt, *B.* **22**, 626). Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und ar. Tetrahydro-α-naphthylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (Morgan, Micklethwait, Winfield, *Soc.* **85**, 754). — Gelbe glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser (Ba., Bo.). Absorptionsspektrum: Althausse, Krüss, *B.* **22**, 2069. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu Sulfanilsäure und 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 194) reduziert (Mo., Mi., W.). — $NaC_{16}H_{16}O_3N_3S$. Gelbe Blättchen oder hellorangerote Tafeln (Ba., Bo.).

c) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

Azoderivate der Monoamine $C_{10}H_9N$.

1. ***Azoderivate des 1-Amino-naphthalins (α-Naphthylamins)*** $C_{10}H_9N = C_{10}H_7 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1212).

2-Benzolazo-4-brom-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}N_3Br$, Formel I. *B.* Aus 4-Brom-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1257) und Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung (Busch, Bergmann, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 111; *C.* **1905 I**, 1104). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Chloroform, weniger in Alkohol. In konz. Schwefelsäure braunrot löslich. — Liefert bei mehrwöchigem Stehen der alkoh. Lösung mit Phenylsenföl das Phenylimino-phenyl-brom-naphthotriazin (Formel II) (Syst. No. 3879). — Hydrochlorid. Blauviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-brom-naphthylamin-(1)] $C_{16}H_{11}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-naphthylamin-(1) und 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkoholisch-wäßriger Lösung (Morgan, Micklethwait, Winfield, *Soc.* **85**, 752). — Dunkelbraune Nadeln mit bronzenem Reflex (aus Benzol). F: 219° bis 220°. Löst sich purpurn in konz. Schwefelsäure.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-brom-naphthylamin-(1)] $C_{16}H_{11}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-naphthylamin-(1) und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkoholisch-wäßriger Lösung (Mo., Mi., W., *Soc.* **85**, 752). — Dunkelrötlichbraune Blättchen (aus Pyridin). F: 246°. Löst sich bräunlichrot in konz. Schwefelsäure.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-brom-naphthylamin-(1)] $C_{16}H_{11}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und 4-Brom-naphthylamin-(1) in alkoholisch-wäßriger Lösung (Mo., Mi., W., *Soc.* **85**, 751). — Dunkelrotbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 201—202°. — Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rötlichpurpurn.

[4-Brom-naphthalin]-⟨1 azo 2⟩-[4-brom-naphthylamin-(1)], 4.4'-Dibrom-1'-amino-[1.2'-azonaphthalin] $C_{20}H_{13}N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1257) durch Diazotierung in eisessig-salzsaurer Suspension und Kupplung mit 4-Brom-naphthylamin-(1) in Eisessig bei Gegenwart

von Natriumacetat (Mo., Mi., W., *Soc.* **85**, 750). — Rotes Pulver (aus Benzol). Wird bei 178° dunkel und schmilzt bei 181—182°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grünlichblaue Färbung.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[4-brom-naphthyl-amin-(1)] $C_{16}H_{12}O_3N_3BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hinzufügen einer wäßr. Suspension von p-Diazobenzolsulfonsäure zu einer alkoh. Lösung von 4-Brom-naphthylamin-(1) (Mo., Mi., W., *Soc.* **85**, 752). — Dunkelgrüner, Wolle in saurem Bad rotbraun färbender Farbstoff. — Wird durch Zinn und alkoh. Salzsäure zu Naphthylendiamin-(1.2) und Sulfanilsäure reduziert.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(NH_2)Br$

[4-Nitro-naphthalin]-⟨1 azo 2⟩-[4-nitro-naphthyl-amin-(1)], **4.4′-Dinitro-1′-amino-[1.2′-azonaphthalin]** $C_{20}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung von 4-Nitro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1259) (Liebermann, *A.* **183**, 234). — Rote Nadeln (aus Phenol). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Xylol, Phenol und Anilin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe.

$O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(NH_2)\cdot NO_2$

4-Benzolazo-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Mischen einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumnitrat mit einer alkoh. Lösung von α-Naphthylamin (Griess, *A.* **137**, 60). — Rotglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 123° (Michaelis, Erdmann, *B.* **28**, 2197). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit dunkelroter Farbe (M., E.). Absorption im sichtbaren Spektralgebiet: Althausse, Krüss, *B.* **22**, 2069. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: Krüss, *Ph. Ch.* **51**, 285. — Gibt beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser (Bamberger, Schieffelin, *B.* **22**, 1381) oder mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (Grandmougin, *B.* **39**, 3561) Naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 201). Bei 6—8-stdg. Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin und 4 Tln. Alkohol im Druckrohr auf 160—170° erhält man das Amino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel I (salzsaures Rosindulin, Syst. No 3722) (O. Fischer, Hepp, *A.* **256**, 236; Kalle & Co., D. R. P. 71296; *Frdl.* **3**, 344), neben Rosindon (Formel II) (Syst. No. 3516) (O. Fi., He., *A.* **256**, 236, 238). Trägt man 1 Tl. salzsaures 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) in 2 Tle. auf dem Wasserbade erhitztes Anilin ein und erhitzt dann die Mischung sofort 4—5 Stdn. auf 140—150°, so entstehen Anilino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel III (salzsaures Phenylrosindulin, Syst. No. 3722), Naphthochinon-(1.4)-

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$

I. $H_2N\cdot$ … N … N(Cl)C_6H_5 II. O … N … N … C_6H_5 III. $C_6H_5\cdot NH\cdot$ … N … N(Cl)C_6H_5

dianil (Bd. XII, S. 210) und eine bei 171° schmelzende molekulare Verbindung des Naphthochinon-(1.4)-dianils mit Phenylrosindulin (O. Fi., He., *A.* **256**, 241, 254; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* **2**, 202). Als weiteres Nebenprodukt bildet sich bei dieser Reaktion in geringer Menge das Dianilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat der Formel IV (Naphthylblau, Syst. No. 3758) (O. Fi., He., *A.* **262**, 238). Trägt man 1 Tl. 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) in ein auf ca. 100° erhitztes Gemisch von 2 Tln. Anilin und 2 Tln. salzsaurem Anilin ein und erhitzt dann die Mischung längere Zeit auf 100—110°, so entsteht relativ wenig Phenylrosindulin, dagegen reichlich 1.2.3.4-Tetraanilino-naphthalin (Bd. XIII, S. 338) und etwas 1.2.4-Trianilino-naphthalin (Bd. XIII, S. 304) (O. Fi., He., *A.* **256**, 241, 250, 254). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit o-Phenylendiamin

IV. $C_6H_5\cdot NH\cdot$ … N … N(Cl)C_6H_5 … $\cdot NH\cdot C_6H_5$ V. $H_2N\cdot$ … N … N   VI. $HO\cdot C_6H_4\cdot N$ … N … N … $\cdot OH$ … $\cdot OH$

(Bd. XIII, S. 6) und absol. Alkohol im Druckrohr auf 160° entsteht das Amino-ang.-naphthophenazin der Formel V (Syst. No. 3722) (O. Fi., He., *B.* **23**, 845, 2787). Salzsaures 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) liefert mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) beim Verschmelzen oder beim Kochen in Wasser oder Alkohol das Trioxyphenylrosindulin der Formel VI (Syst.

No. 3772) (KALLE & Co., D. R. P. 158077, 158101, 160789; *C.* **1905** I, 484, 707; II, 284). — $C_{16}H_{13}N_3 + HCl$. Grüne Nadeln. F: 204—206°; sehr wenig löslich in Wasser (M., E.). — $C_{16}H_{13}N_3 + HNO_3$. Grasgrüne Prismen, die im durchfallenden Licht rubinrot erscheinen. Fast unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol (G.). — $2C_{16}H_{13}N_3 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Samtschwarze Nadeln. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 228).

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) durch Diazotierung und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in eine alkoholisch-wäßrige Lösung von α-Naphthylamin in Gegenwart von überschüssigem Kaliumacetat (BAMBERGER, GROB, *B.* **35**, 78 Anm.). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 187,5—188°. — Hydrochlorid. Violettrote Nadeln.

Cl·C_6H_4·N:N·$C_{10}H_6$·NH_2

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit der äquimolekularen Menge salzsauren α-Naphthylamins in wäßr. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **45**, 114). — Braune Nadeln (aus Toluol). F: 202—203°. Leicht löslich in Aceton. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

O_2N·C_6H_4·N:N·$C_{10}H_6$·NH_2

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer wäßrigen Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit einer alkoh. Lösung von salzsaurem α-Naphthylamin (MELDOLA, *Soc.* **43**, 430). Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) (Syst. No. 2193) und α-Naphthylamin in benzolischer Lösung (BAMBERGER, *B.* **28**, 842). Bei 48-stdg. Stehen von 3 g 4'-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $O_2N·C_6H_4·N:N·N(CH_3)·C_6H_5$ (Syst. No. 2228), gelöst in 60 ccm Eisessig, mit 2 g α-Naphthylamin (BAMBERGER, MEIMBERG, *B.* **28**, 1893, 1894; vgl. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45** [1912], 1143). — Violettbraune Nadeln (aus Xylol). F: 252° (MEL.). Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol (MEL.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (MEL.). Gibt mit Schwefelammonium Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 367) (MEL.). — $2C_{16}H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Violetter amorpher Niederschlag (MEL.).

O_2N·C_6H_4·N:N·$C_{10}H_6$·NH_2

4-Benzolazo-N.N-dimethyl-naphthylamin-(1) $C_{18}H_{17}N_3$, Formel I. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Dimethyl-α-naphthylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (EICKER, *B.* **23**, 3803). — Scharlachroter Sirup. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) und Alkohol im Druckrohr auf 140° entsteht das Dimethylamino-ang.-naphthophenazin der Formel II (Syst. No. 3722). — $C_{18}H_{17}N_3 + HCl$. Indigoblaue Nadeln. F: 105°.

I. C_6H_5·N:N·$C_{10}H_6$·$N(CH_3)_2$ II. $(CH_3)_2N$· ... N ... N

4-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(1) $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Äthyl-α-naphthylamin (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 256). — Rote Tafeln oder Säulen mit bläulichem Metallreflex. F: 88° (EICKER, *B.* **23**, 3803). Leicht löslich in Alkohol und Benzol (O. FI., H., *A.* **256**, 256). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett (O. FI., H., *A.* **256**, 256). Erhitzt man 1 Tl. salzsaures 4-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin und 4 Tln. Alkohol unter Druck 6—8 Stdn. auf 160—170°, so entsteht, neben einer anderen (nicht näher beschriebenen) Substanz, das Äthylamino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat der Formel III (salzsaures Äthylrosindulin, Syst. No. 3722) (O. FI., H., *A.* **256**, 237). Durch Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(1) mit o-Phenylendiamin und Alkohol im Druckrohr auf 140° wird das Äthylamino-ang.-naphthophenazin der Formel IV gebildet (EI.). — Hydrochlorid. Rotviolette Nadeln. F: 181°; in Alkohol ziemlich schwer löslich (EI.).

C_6H_5·N:N·$C_{10}H_6$·NH·C_2H_5

III. C_2H_5·NH· ... N ... N(Cl)(C_6H_5) IV. C_2H_5·NH· ... N ... N

4-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(1) $C_{22}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Phenyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1224) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 256). — Scharlachrote Blätter (aus

C_6H_5·N:N·$C_{10}H_6$·NH·C_6H_5

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Alkohol). F: 151°; leicht löslich in Benzol, wenig in Ligroin (O. Fi., H., *A.* **256**, 256). — Beim Erhitzen mit 80%iger Essigsäure unter Druck auf 130° entstehen 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Bd. XIV, S. 162) und wenig 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XIV, S. 163) (O. Fi., H., *B.* **25**, 2732). Beim Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 4-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Phenol auf 120—150° entsteht das Dianilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (Naphthylblau, Syst. No. 3758) nebenstehender Formel (O. Fi., H., *A.* **272**, 339; KALLE & Co., D. R. P. 63181; *Frdl.* **3**, 350). Beim Verschmelzen von 4-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(1) mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) entsteht ein hydroxyliertes Phenylrosindulin (KALLE & Co., D. R. P. 160815; *C.* **1905** II, 284), das bei der Schwefelschmelze in einen violetten Schwefelfarbstoff übergeht (K. & Co., D. R. P. 160816; *C.* **1905** II, 367).

4-Benzolazo-N-p-tolyl-naphthylamin-(1) $C_{23}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit p-Tolyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1225) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 256). — Rote Blättchen mit bläulichem Schimmer (aus Alkohol). F: 144°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

[Naphthyl-(1)]-[4-benzolazo-naphthyl-(1)]-amin, 4-Benzolazo-[di-naphthyl-(1)-amin] $C_{26}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit α.α-Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1226) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 257). — Orangerote Säulen. F: 128°; leicht löslich in Benzol und in absol. Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (O. Fi., H., *A.* **256**, 257). — Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzolazo-[di-naphthyl-(1)-amin] mit Anilin und Alkohol unter Druck auf 160—170° erhält man α-Naphthylamino-ang.-naphtho-phenazin-chlorphenylat

I. II.

(salzsaures Naphthylrosindulin, Syst. No. 3722) (Formel I) und Anilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (salzsaures Phenylnaphthindulin, Syst. No. 3725) (Formel II) (O. Fi., H., *A.* **256**, 247; KALLE & Co., D. R. P. 71296; *Frdl.* **3**, 344; vgl. O. Fi., H., *A.* **262**, 241 Anm. 2).

[Naphthyl-(2)]-[4-benzolazo-naphthyl-(1)]-amin $C_{26}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben [4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin (S. 373) und [Naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin (S. 371), durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit α.β-Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1278) in Gegenwart von Salzsäure bei 40—50° (MATTHES, *B.* **22**, 3345). — Gelblichrote Prismen (aus Alkohol). F: 137°.

4-Benzolazo-N-acetyl-naphthylamin-(1) $C_{18}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) mit Essigsäureanhydrid (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2197). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 233°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Benzol.

4-Benzolazo-N-benzoyl-naphthylamin-(1) $C_{23}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) mit Benzoylchlorid (M., E., *B.* **28**, 2198). — Bräunlich schillernde Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Wenig löslich in Benzol.

[4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-harnstoff $C_{17}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Benzolazo-N-cyan-naphthylamin-(1) (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PIERRON, *C. r.* **143**, 343; *Bl.* [3] **35**, 1121; *A. ch.* [8] **15**, 238). — Orangerote Krystalle (aus Pyridin) mit Krystallpyridin. F: 253°. Sehr leicht löslich in Pyridin, löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Benzol.

4-Benzolazo-N-cyan-naphthylamin-(1), [4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-cyanamid $C_{17}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Kaliumverbindung des α-Naphthyl-cyanamids (Bd. XII, S. 1240) und Benzoldiazoniumchlorid (PIERRON, *C. r.* **143**, 343;

Bl. [3] **35**, 1121; *A. ch.* [8] **15**, 225, 237). Aus 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) und Bromcyan (P.). — Amorphes, rotviolettes, grün reflektierendes, stark hygroskopisches Pulver. F: 176—180°.

[4 - Benzolazo - naphthyl - (1)] - aminoessigsäure, N-[4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-glycin $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit α-Naphthylaminoessigsäure (Bd. XII, S. 1245) in verdünnter salzsaurer Lösung (DONNER, *B.* **24**, 2902). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. — $KC_{18}H_{14}O_2N_3$. Rote bronzeglänzende Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser und in Alkohol. — $C_{18}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

[2 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [naphthyl - (1) - aminoessigsäure], [2 - Nitro - benzol] - ⟨1 azo 4⟩ - [naphthyl - (1) - glycin] $C_{18}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 2 - Nitro - benzol - diazoniumchlorid - (1) mit α - Naphthylaminoessigsäure in salzsaurer Lösung (D., *B.* **25**, 1607). — Braunes Pulver. F: 94—96° (Zers.). Schwer löslich in fast allen gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $KC_{18}H_{13}O_4N_4 + C_{18}H_{14}O_4N_4$. Braun. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{14}O_4N_4 + HCl$ (über Ätzkali im Vakuum getrocknet). Mattgrünes Pulver. F: 147°. Sehr schwer löslich mit roter Farbe in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser.

NO_2; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthyl-(1)-aminoessigsäure], [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthyl-(1)-glycin] $C_{18}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit α-Naphthylaminoessigsäure in salzsaurer Lösung (D., *B.* **25**, 1608). — Rötlichbraune, im durchfallenden Licht blaue Nadeln. F: 139° (Zers.). — $KC_{18}H_{13}O_4N_4$. Gelbbraune Nadeln (aus Kaliumchloridlösung). F: 213—214°. Leicht löslich mit gelbroter Farbe in warmem Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{18}H_{14}O_4N_4 + HCl$. Rotbraunes Pulver. F: 177°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton.

O_2N; $\cdot N:N \cdot$; $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthyl-(1)-aminoessigsäure], [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[naphthyl-(1)-glycin] $C_{18}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit α-Naphthylaminoessigsäure in salzsaurer Lösung (D., *B.* **25**, 1606). — Glänzendgrünes Pulver. F: 125° (Zers.). Schwer löslich mit roter Farbe in Alkohol, Chloroform und Aceton. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht. — $3KC_{18}H_{13}O_4N_4 + C_{18}H_{14}O_4N_4$. Dunkelgrünes Pulver. F: 224—226°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol mit bläulichroter Farbe. — $C_{18}H_{14}O_4N_4 + HCl$. Glänzendgrünes Pulver, im durchfallenden Licht bläulichrot. F: 178° (Zers.). Schwer löslich mit roter Farbe in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

4 - Benzolazo - N - [4.4′ - bis - dimethylamino - benzhydryl] - naphthylamin - (1), N - [4 - Benzolazo - naphthyl - (1)] - leukauramin $C_{33}H_{33}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen von 4 - Benzolazo - naphthylamin - (1) (S. 361) und 4.4′-Bis-dimethylamino - benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **34**, 884). — Gelbbraune Prismen (aus Chloroform oder Benzol durch Alkohol). F: 234—235°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und warmem Benzol. Die tief violette Lösung in verd. Salzsäure scheidet salzsaures 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) ab. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, die in Eisessig rotviolett, beim Erwärmen blau.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$

4 - Benzolazo - N - [4.4′ - bis - methylamino - 3.3′ - dimethyl - benzhydryl] - naphthylamin - (1), N - [4 - Benzolazo - naphthyl - (1)] - [leukauramin G] $C_{33}H_{33}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4′ - Bis - methylamino - 3.3′ - dimethyl - benzhydrol (Bd. XIII, S. 720) und 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) (GNEHM, WRIGHT, *B.* **35**, 914; *C.* **1903** I, 400). — Ziegelrote Nadeln (aus Petroläther). F: 193—194°; schwer löslich in Alkohol und Äther (G., W., *C.* **1903** I, 400).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3]_2$

4-Benzolazo-N-p-toluolsulfonyl-naphthylamin-(1) $C_{23}H_{19}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluolsulfonyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1254), gelöst in Kalilauge, und Benzoldiazoniumchlorid (WITT, SCHMITT, *B.* **27**,

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

2372). Aus p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) und 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) (W., SCH.). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol) oder Prismen (aus Eisessig). F: 201°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

4-Benzolazo-N-thionyl-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{11}ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 10 g 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) 12 Stdn. mit 30 ccm Benzol und 5 g Thionylchlorid (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2196). — Dunkelorangerote Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 136°. Unlöslich in kochendem Petroläther.

4-o-Toluolazo-naphthylamin-(1), Toluol-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von o-Toluoldiazoniumchlorid mit α-Naphthylamin (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270). — Schwärzliches Krystallpulver. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: K., *Ph. Ch.* **51**, 287.

4-p-Toluolazo-naphthylamin-(1), Toluol-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Toluoldiazoniumsulfat mit α-Naphthylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 229). Das saure Sulfat fällt aus beim Vermischen der wäßr. Lösungen von N-nitroso-N-p-tolyl-sulfamidsaurem Kalium (Bd. XII, S. 985) und salzsaurem α-Naphthylamin; man zerlegt das Salz durch Natronlauge (PAAL, DEYBECK, *B.* **30**, 885). — Rubinrote Blätter. F: 145°; unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Benzol (W., B.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 289. — $C_{17}H_{15}N_3 + HCl$. Schwarzblaue Nädelchen. F: 162—164° (P., D.). — $2C_{17}H_{15}N_3 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Stahlblaue Nadeln, die bei 105° unter Wasserverlust grün werden (W., B.).

Toluol-⟨1[1] azo 4(?)⟩-[N-benzyl-naphthylamin-(1)] $C_{24}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem gelinden Erwärmen von N-nitroso-N-benzyl-sulfamidsaurem α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) mit verd. Alkohol (PAAL, LOWITSCH, *B.* **30**, 878). — Rote Nadeln (aus Äther). — $C_{24}H_{21}N_3 + HCl$. Dunkelblaue Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung nicht ganz scharf bei 224°.

[Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)]-⟨5 azo 4⟩-naphthylamin-(1), [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-⟨5 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{20}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine stark salzsaure Lösung von 5-Amino-naphthalintetrahydrid-(1.2.3.4) (ar. Tetrahydro-α-naphthylamin, Bd. XII, S. 1197) mit Natriumnitrit, gießt das Gemisch in eine eisessigsaure Lösung von α-Naphthylamin und fällt mit Natriumacetat (BAMBERGER, BORDT, *B.* **22**, 627). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

4-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(1), Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1), 4-Amino-[1.1′-azonaphthalin] $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt eine Lösung von 5,6 g Kaliumhydroxyd und 7,9 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser bei 0° unter Umrühren in die Lösung von 35,9 g salzsaurem α-Naphthylamin in 2 l Wasser ein; der nach 2 Stdn. abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Niederschlag wird in einem Gemisch aus 200 g Alkohol und 50 g Äther in der Wärme gelöst und die filtrierte Lösung mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2198; vgl. PERKIN, CHURCH, *A.* **129**, 108; LECCO, *B.* **7**, 1291; NIETZKI, GOLL, *B.* **18**, 298). Wärmetönung für die Bildung aus α-Naphthylamin und Natriumnitrit in Essigsäure: ŚWIĘTOSŁAWSKI, Ж. **41**, 928; *C.* **1909** II, 2144. Durch Vermischen der wäßrigen Lösungen äquimolekularer Mengen α-Naphthalindiazoniumchlorid und α-Naphthylaminhydrochlorid unter guter Kühlung und Neutralisieren der Flüssigkeit mit Soda (FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 590). Durch 3—4-stündiges Kochen von Methyl-[2.4-dinitro-phenyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 757) mit α-Naphthylamin in Alkohol, neben N-Methyl-2.4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 749) (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **33**, 112). — Braunrote Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer (aus Xylol). F: 173—175° (L.), 174° (MI., ER.), 183° (korr.) (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 477). Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* **51**, 190. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (P., CH.). Löst sich mit dunkelgrüner Farbe in konz. Schwefelsäure; die Lösung wird auf Zusatz einer Spur Wasser intensiv blau und durch mehr Wasser violett (P., CH.). — Zerfällt beim Behandeln in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure in Naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 201) und α-Naphthylamin (PERKIN, *A.* **137**, 359; vgl. FR.). Liefert beim Kochen mit Natriumnitrit und alkoh. Schwefelsäure α.α′-Azonaphthalin (S. 78) (NIETZKI, GOLL, *B.* **18**, 298, 3252). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(1)

mit 2 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 150—180° entstehen Anilino-ang.-naphthophenazin-chlorphenylat (salzsaures Phenylrosindulin, Syst. No. 3722) (Formel I) und Anilino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (salzsaures Phenylnaphthindulin, Syst. No. 3725)

I. $C_6H_5 \cdot NH \cdot$ … N … N(Cl)(C_6H_5)   II. $C_6H_5 \cdot NH \cdot$ … N … N(Cl)(C_6H_5)

(Formel II) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 240). Über Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen vgl. auch *Schultz, Tab.* No. 694, 695. — Salze: P., CH., *A.* **129**, 109. $4C_{20}H_{15}N_3 + HCl$. Goldbraune Prismen. Löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe. — $C_{20}H_{15}N_3 + HCl$. Dunkel purpurrote Krystalle. Löslich in Alkohol mit karmoisinroter Farbe. — $C_{20}H_{15}N_3 + 2HCl$. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe. — $2C_{20}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Grünlichbraune goldglänzende Krystalle. Löslich in Alkohol mit roter Farbe.

4-α-Naphthalinazo-N-benzoyl-naphthylamin-(1), 4-Benzamino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{27}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(1) (S. 365) mit Benzoylchlorid (PERKIN, CHURCH, *A.* **129**, 112). — Dunkelrote Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, etwas löslich in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe. Sehr beständig; zersetzt sich nur sehr langsam beim Kochen mit Kalilauge.

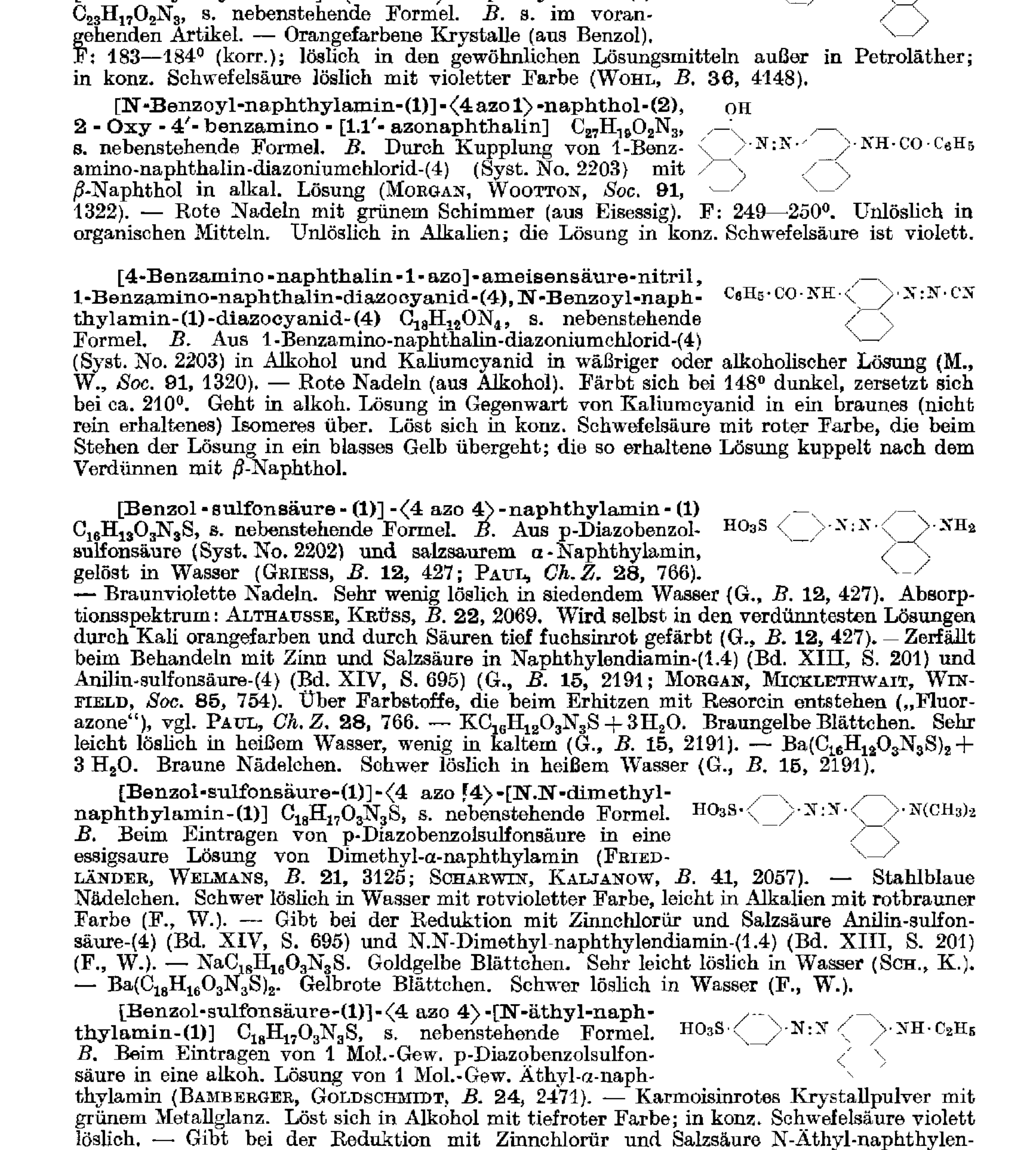
4-α-Naphthalinazo-N-thionyl-naphthylamin-(1), 4-Thionylamino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{20}H_{13}ON_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 10 g 4-α-Naphthalinazo-naphthylamin-(1) (S. 365) mit 5 g Thionylchlorid und 30 g wasserfreiem Benzol (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2198). — Braunes Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 156° bis 157°.

4-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(1), Naphthalin-⟨2 azo 4⟩-naphthylamin-(1), 4-Amino-[1.2'-azonaphthalin] $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem β-Naphthylamin und salzsaurem α-Naphthylamin in wäßrig-salzsaurer Lösung (NIETZKI, GÖTTIG, *B.* **20**, 612). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — Wird durch Kochen mit Natriumnitrit und alkoh. Schwefelsäure in α.β'-Azonaphthalin (S. 80) übergeführt.

[Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 3⟩-phenol, Phenol-⟨3 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren vom 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) in salzsaurer Lösung und Kuppeln der Diazoverbindung mit α-Naphthylamin (MELDOLA, BURLS, *Chem. N.* **67**, 262). — Dunkelorangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 196°. Löst sich in kalter Alkalilauge orange, in konz. Schwefelsäure fuchsinrot. — $C_{16}H_{13}ON_3 + HCl + H_2O$. Bronzeglänzende Nadeln.

[N-Acetyl-naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 3⟩-phenol, Phenol-⟨3 azo 4⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(1)] $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Phenol-⟨3 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (s. o.) in Eisessig mit Essigsäureanhydrid, neben geringen Mengen eines Diacetylderivates (Nadeln aus Benzol; F: ca. 226°) (M., B., *Chem. N.* **67**, 263). — Goldglänzende Schuppen (aus verd. Essigsäure). F: 232—235°. Löst sich in Alkalien orangefarben.

[Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenol, Phenol-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Phenoldiazoniumsulfat und α-Naphthylamin in verdünnter alkoholischer Lösung (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 229; vgl. WOHL, *B.* **36**, 4149 Anm.). Durch Diazotierung von [4-Amino-phenyl]-benzoat (Bd. XIII, S. 440) mit Natriumnitrit und Salzsäure, Kupplung mit α-Naphthylamin und Verseifung des entstandenen [Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenol-benzoats (S. **367**) mit methylalkoholischer Kalilauge bei Gegenwart von Hydroxylamin (WOHL, *B.* **36**, 4149). Technische Darstellung: PAUL, *Ch. Z.* **28**, 765. — Rotes krystallinisches Pulver (aus Benzol). Sintert bei 193° und zersetzt sich bei 200° (korr.) (Wo.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 201) (Wo.). Über Farbstoffe, welche beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Resorcin, sowie mit Resorcin und 4-Amino-phenol entstehen („Fluorazone"), vgl. PAUL, *Ch. Z.* **28**, 765, 770.



[Naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 4⟩-phenol-benzoat, [1-Benzoyloxy-benzol]-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{23}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 183—184° (korr.); löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Petroläther; in konz. Schwefelsäure löslich mit violetter Farbe (WOHL, *B.* **36**, 4148).

[N-Benzoyl-naphthylamin-(1)]-⟨4azo1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-4′-benzamino-[1.1′-azonaphthalin] $C_{27}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, WOOTTON, *Soc.* **91**, 1322). — Rote Nadeln mit grünem Schimmer (aus Eisessig). F: 249—250°. Unlöslich in organischen Mitteln. Unlöslich in Alkalien; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

[4-Benzamino-naphthalin-1-azo]-ameisensäure-nitril, 1-Benzamino-naphthalin-diazocyanid-(4), N-Benzoyl-naphthylamin-(1)-diazocyanid-(4) $C_{18}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) in Alkohol und Kaliumcyanid in wäßriger oder alkoholischer Lösung (M., W., *Soc.* **91**, 1320). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 148° dunkel, zersetzt sich bei ca. 210°. Geht in alkoh. Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid in ein braunes (nicht rein erhaltenes) Isomeres über. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Stehen der Lösung in ein blasses Gelb übergeht; die so erhaltene Lösung kuppelt nach dem Verdünnen mit β-Naphthol.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und salzsaurem α-Naphthylamin, gelöst in Wasser (GRIESS, *B.* **12**, 427; PAUL, *Ch. Z.* **28**, 766). — Braunviolette Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser (G., *B.* **12**, 427). Absorptionsspektrum: ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* **22**, 2069. Wird selbst in den verdünntesten Lösungen durch Kali orangefarben und durch Säuren tief fuchsinrot gefärbt (G., *B.* **12**, 427). — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 201) und Anilin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 695) (G., *B.* **15**, 2191; MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 754). Über Farbstoffe, die beim Erhitzen mit Resorcin entstehen („Fluorazone"), vgl. PAUL, *Ch. Z.* **28**, 766. — $KC_{16}H_{12}O_3N_3S + 3H_2O$. Braungelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem (G., *B.* **15**, 2191). — $Ba(C_{16}H_{12}O_3N_3S)_2 + 3H_2O$. Braune Nädelchen. Schwer löslich in heißem Wasser (G., *B.* **15**, 2191).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-naphthylamin-(1)] $C_{18}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine essigsaure Lösung von Dimethyl-α-naphthylamin (FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* **21**, 3125; SCHARWIN, KALJANOW, *B.* **41**, 2057). — Stahlblaue Nädelchen. Schwer löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe, leicht in Alkalien mit rotbrauner Farbe (F., W.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Anilin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 695) und N.N-Dimethyl-naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 201) (F., W.). — $NaC_{18}H_{16}O_3N_3S$. Goldgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (SCH., K.). — $Ba(C_{18}H_{16}O_3N_3S)_2$. Gelbrote Blättchen. Schwer löslich in Wasser (F., W.).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(1)] $C_{18}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzolsulfonsäure in eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthyl-α-naphthylamin (BAMBERGER, GOLDSCHMIDT, *B.* **24**, 2471). — Karmoisinrotes Krystallpulver mit grünem Metallglanz. Löst sich in Alkohol mit tiefroter Farbe; in konz. Schwefelsäure violett löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure N-Äthyl-naphthylendiamin-(1.4). — $NaC_{18}H_{16}O_3N_3S$. Tiefrot, krystallinisch.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{16}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 362) mit Schwefelammonium (MELDOLA, *Soc.* **43**, 432). — Ockergelbe Nadeln. F: 159—160° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol (M.). Löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure (M.). — Behandelt man das salzsaure Salz mit Zinkstaub, so tritt Entfärbung ein, und Eisenchlorid scheidet dann aus der Lösung Chinon und α-Naph-

thochinon aus (M.). — Über Farbstoffe, die beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Resorcin entstehen („Fluorazone"), vgl. PAUL, *Ch. Z.* **28**, 766, 769. Darstellung eines Farbstoffes der Indulinreihe durch Verschmelzen des salzsauren Salzes mit p-Phenylendiamin: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 83101; *Frdl.* **4**, 446. Verwendung von Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) zur Darstellung von Disazofarbstoffen: DAHL & Co., D. R. P. 65834, 67258; *Frdl.* **3**, 736, 737; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 72394, 75099, 80421; *Frdl.* **3**, 735, 736; **4**, 986; BAYER & Co., D. R. P. 84289; *Frdl.* **4**, 694; LEVINSTEIN, D. R. P. 122457; *C.* **1901 II**, 327. — $C_{16}H_{14}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rot (M.).

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) $C_{22}H_{18}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) mit α-Naphthylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1515). Beim Erwärmen von N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin (Syst. No. 2203) mit α-Naphthylamin (Mo., MI.). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine karmoisinrote Färbung.

$C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-naphthylamin-(1)] $C_{24}H_{22}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) mit Dimethyl-α-naphthylamin (Mo., MI., *Soc.* **91**, 1517). — Granatrote Krystalle (aus Eisessig). F: 155—156°. Konzentrierte Schwefelsäure färbt karmoisinrot.

$C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2$

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(1)] $C_{24}H_{22}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) mit Äthyl-α-naphthylamin (Mo., MI., *Soc.* **91**, 1517). Bei 5-stdg. Erwärmen von N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin mit Äthyl-α-naphthylamin in Pyridin auf 50° (Mo., MI.). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). F: 177—179°. Wird von konz. Schwefelsäure karmoisinrot gefärbt.

$C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_2H_5$

[N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-naphthylamin-(1)], 4.4'-Bis-dimethylamino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{24}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Einleiten von Stickoxyd in eine alkoh. Lösung von Dimethyl-α-naphthylamin (COHN, *M.* **16**, 799). — Rote Körner (aus Alkohol). Sintert bei 140° und schmilzt bei 145°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform. — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung entsteht N.N-Dimethyl-naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 201). — Pikrat $C_{24}H_{24}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbbraune Nädelchen. Beginnt bei 158° zu schmelzen und zersetzt sich bei 180° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

$(CH_3)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot N(CH_3)_2$

[N.N-Diäthyl-naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N-diäthyl-naphthylamin-(1)], 4.4'-Bis-diäthylamino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{28}H_{32}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Einleiten von Stickoxyd in eine alkoh. Lösung von Diäthyl-α-naphthylamin (C., *M.* **16**, 803). — Rotgelbe Krystalle. F: 143°. — Pikrat $C_{28}H_{32}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Rotbraune Nädelchen. Schmilzt bei 200° unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln.

$(C_2H_5)_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot N(C_2H_5)_2$

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[naphthylamin-(1)] $C_{22}H_{17}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Amino-azobenzol (S. 307) in Salzsäure und Kuppeln mit α-Naphthylamin in salzsaurer Lösung (NIETZKI, DIESTERWEG, *B.* **21**, 2146). — Cantharidengrüne Blättchen (aus Eisessig). F: 170°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH_2$

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(1)] $C_{24}H_{19}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-[naphthylamin-(1)] (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (N., D., *B.* **21**, 2146). — Gelbrote Blättchen. F: 275°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

[N-Benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)]-⟨5 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-5'-benzolsulfamino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{26}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.5) (Bd. XIII, S. 204) durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol in alkal.

$HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$

Lösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **89**, 9). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 260°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

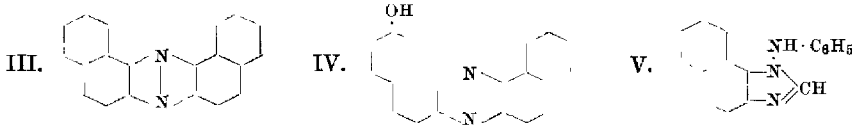
[N-Benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)]-⟨8 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-8′-benzolsulfamino-[1.1′-azonaphthalin] $C_{26}H_{19}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Benzolsulfonyl-1.8-azimino-naphthalin (Syst. No. 3811) mit β-Naphthol in Pyridin (Mo., MI., *Soc.* **89**, 11). — Roter Niederschlag. Schmilzt zwischen 170° und 180°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rotviolette Färbung.

[N-Benzolsulfonyl-N-methyl-naphthylamin-(1)]-⟨8 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-8′-[benzolsulfonyl-methyl-amino]-[1.1′-azonaphthalin] $C_{27}H_{21}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-N-methyl-naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 207) durch Diazotierung und Kupplung mit β-Naphthol in alkal. Lösung (Mo., MI., *Soc.* **89**, 12). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 215°. Konzentrierte Schwefelsäure gibt eine rotviolette Färbung.

2.4-Bis-benzolazo-naphthylamin-(1) $C_{22}H_{17}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) mit Natriumacetat und dann mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und läßt 12 Stdn. stehen (KROHN, *B.* **21**, 3241). — Rote Nadeln (aus Anilin). F: 189°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. — Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und (nicht näher beschriebenes) 1.2.4-Triamino-naphthalin zerlegt. Gibt mit Essigsäureanhydrid eine bei 265° schmelzende Acetylverbindung.

2. ***Azoderivate des 2-Amino-naphthalins (β-Naphthylamins)*** $C_{10}H_9N = C_{10}H_7 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1265).

1-Benzolazo-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}N_3$, Formel I. *B.* Man löst 93 g Anilin in 245 g 40%iger Salzsäure und 245 g Wasser, diazotiert mit einer Lösung von 71 g Natriumnitrit in wenig Wasser, trägt langsam in eine lauwarme Lösung von 143 g β-Naphthylamin in 1 l 90%igem Alkohol ein und versetzt dann mit 45 g krystallisiertem Natriumacetat (BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* **22**, 1376; vgl. LAWSON, *B.* **18**, 798). — Rote Täfelchen (aus absol. Alkohol). F: 102—104° (LA.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure (LA.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 286. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (LA.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung das Phenyl-naphthotriazol der Formel II (Syst. No. 3811) (ZINCKE, *B.* **18**, 3136). Gibt in alkoh. Lösung bei der Reduktion mit Zinnchlorür oder mit Zinkstaub und Essigsäure Anilin und Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196) (LA.; vgl. BA., SCHIE., *B.* **22**, 1376). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert (LA.). Zerfällt beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure in Stickstoff, Phenol und β-Naphthylamin (LA.). Beim Kochen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) in Benzol mit Thionylchlorid entsteht hauptsächlich Phenylnaphthotriazol (Formel II) (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2201). Läßt sich durch Einleiten von nitrosen Gasen in die essigsaure, mit etwas konz. Salzsäure versetzte Lösung und Verdünnen der Diazoniumsalzlösung mit Eiswasser in 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) überführen



(ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 2898). 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol symm. diang.-Dinaphthazin (Formel III) (Syst. No. 3493), analog mit 2.7-Dioxy-naphthalin das Oxy-dinaphthazin der Formel IV (Syst. No. 3519) (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* **38**, 1811). 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) gibt beim Erhitzen mit Alkohol und Formaldehydlösung oder besser Polyoxymethylen im geschlossenen Rohr auf 140° das N-Anilino-naphthimidazol der Formel V (Syst. No. 3486) (GOLDSCHMIDT,

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

POLTZER, *B.* **24**, 1002; vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16); analoge Verbindungen entstehen mit Acetaldehyd, Propionaldehyd, Önanthaldehyd (GOLD., POL.), Benzaldehyd (GOLD., ROSELL, *B.* **23**, 506), 3-Nitro-benzaldehyd, 4-Nitro-benzaldehyd (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 699, 700) und mit Furfurol (GOLD., POL.). Bei der Einw. von Phosgen auf 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) in Benzol entsteht das Phenyl-oxo-naphthotriazindihydrid der Formel I (Syst. No. 3879) (BUSCH, HARTMANN, *B.* **32**, 2971). Die Einw. von Bromcyan in heißem Alkohol führt zu Phenyl-imino-naphthotriazindihydrid der Formel II (Syst. No. 3879) (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 241, 243). Erhitzt man 1-Benzolazo-

I. N·C_6H_5 CO II. N·C_6H_5 C:NH III. N·C_6H_5 C:N·C_6H_5

naphthylamin-(2) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Benzol einige Zeit auf etwa 125°, so erhält man N-Phenyl-N'-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-harnstoff (S. 372); erhitzt man jedoch mehrere Stunden mit 2 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Gegenwart von Benzol auf 150°, so entstehen daneben noch Anilin, N.N'-Diphenyl-harnstoff und das Phenyl-oxo-naphthotriazindihydrid der Formel I (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 502, 503). Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit Phenylsenföl in Benzol in Gegenwart von Quecksilberoxyd entsteht Phenyl-phenylimino-naphthotriazindihydrid der Formel III (Syst. No. 3879) (BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1104). — $C_{16}H_{13}N_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln (ZINCKE, LA., *B.* **20**, 2897). — $C_{16}H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Bräunlichgelbe Nadeln (Z., LA., *B.* **20**, 2897).

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem β-Naphthylamin in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 690). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem β-Naphthylamin in Gegenwart von Natriumacetat (M., F., *Soc.* **59**, 690). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

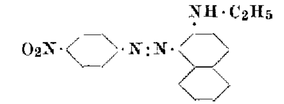
[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem β-Naphthylamin in wäßr. Lösung (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **59**, 373). — Bronzeglänzende Schuppen (aus Eisessig). F: 198°. Löslich in Alkohol und Benzol mit orangeroter Farbe. — Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine 70° warme eisessigsaure Lösung entsteht [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem β-Naphthylamin in wäßr. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **45**, 116). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182° (M., EAST, *Soc.* **53**, 463). Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigsäure (M., *Soc.* **45**, 116). — Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine 70° warme eisessigsaure Lösung entsteht [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat (S. 166) (M., E., *Soc.* **53**, 464). Zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 130° in 3-Nitro-phenol, Stickstoff und β-Naphthylamin (LAWSON, *B.* **18**, 797).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem β-Naphthylamin in wäßr. Lösung (MELDOLA, *Soc.* **43**, 431). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 180°; löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform mit roter Farbe; die Salze sind in Alkohol leicht löslich (M.). — Liefert, in Eisessig gelöst, durch Einw. von Natriumnitrit bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2)-acetat (S. 166) (M., EAST, *Soc.* **53**, 466). — $2C_{16}H_{12}O_2N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraunes amorphes Pulver (M.).

1-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem Anilin und Äthyl-β-naphthylamin in saurer wäßriger Lösung (HENRIQUES, *B.* **17**, 2669). Beim Erwärmen von N-Nitroso-N-äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1307) mit Anilin und Eisessig (H.). — Rote Nadeln. F: 102—103° (H.), 105° (O. FISCHER, *B.* **26**, 193). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit orangegelber Farbe (H.). — Liefert mit salpetriger Säure ein bei 97°

schmelzendes Nitrosoderivat, das in Eisessig mit Anilin 1-Benzolazo-N-äthyl-naphthylamin-(2) zurückbildet (H.).



[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Äthyl-β-naphthylamin in Eisessiglösung und diazotiertem 4-Nitro-anilin bei Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **77**, 1214). — Grüne Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 162—163°.

1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) $C_{22}H_{17}N_3$, Formel I. *B.* Neben N-Phenyl-β-naphthylamin beim Erwärmen von N-Nitroso-N-phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1308) mit Anilin und Eisessig (HENRIQUES, *B.* **17**, 2671). Man diazotiert 20 g Anilin mit Natriumnitrit und Salzsäure, verdünnt die Lösung mit Alkohol und gießt sie in eine warme Lösung von 47 g N-Phenyl-β-naphthylamin in 900 bis 1000 ccm Alkohol (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 1168). — Rote Nadeln mit dunklem Metallglanz (aus Essigsäure). F: 141—142° (Z., L.). — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung entsteht das Dichromat des Diphenyl-naphthotriazoliumhydroxyds der Formel II (Syst. No. 3811) (Z., L.; Z., *B.* **28**, 328). Beim Behandeln mit Zinnchlorür in alkoholisch-essigsaurer Lösung entstehen Anilin und N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) (Z., L.). Beim Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure erfolgt Zerfall unter Bildung von Anilin und ang. Naphthophenazin (Syst. No. 3811) (Z. L.). Beim Eingießen von Brom in die eisessigsaure Lösung entsteht ein Tetrabrom-[phenyl-β-naphthylamin] (Bd. XII, S. 1276) (Z., L.).

1-Benzolazo-N-p-tolyl-naphthylamin-(2) $C_{23}H_{19}N_3$, Formel III. *B.* Aus p-Tolyl-β-naphthylamin in Alkohol und Benzoldiazoniumchlorid bei 60—65° (MATTHES, *B.* **23**, 1327). — Tiefrote metallglänzende Nadeln. F: 152° (M.), 156° (O. FISCHER, *B.* **25**, 2846).

Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol und Äther (M.). — Liefert mit Chromsäure in essigsaurer Lösung das chromsaure Salz des Phenyl-p-tolyl-naphthotriazoliumhydroxyds der Formel IV (Syst. No. 3811) (M.; ZINCKE, *B.* **28**, 328).

[Naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin $C_{26}H_{19}N_3$, Formel V. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und α.β-Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1278) in Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte (MATTHES, *B.* **22**, 3345; vgl. M., *B.* **23**, 1329). — Rote Nadeln (aus Alkohol).

F: 167° (M., *B.* **22**, 3346). Liefert mit Chromsäure in essigsaurer Lösung das chromsaure Salz des Phenyl-α-naphthyl-naphthotriazoliumhydroxyds der Formel VI (Syst. No. 3811) (M., *B.* **23**, 1330; ZINCKE, *B.* **28**, 328). Beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure entsteht asymm.-diang. Dinaphthazin (Formel VII) (Syst. No. 3493) (M., *B.* **23**, 1329).

[Naphthyl-(2)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin, 1-Benzolazo-[di-naphthyl-(2)-amin] $C_{26}H_{19}N_3$, Formel VIII. *B.* Bei der Einw. von nicht zu viel freie Säure enthaltender Benzoldiazoniumsalzlösung auf β.β-Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1278) (MATTHES, *B.* **23**, 1333). Aus Benzoldiazoniumchloridlösung und β.β-Dinaphthylamin in Pyridin (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 398). — Rote Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 139° (M.; O. F., ST.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Ziemlich löslich in Alkohol, Ligroin und Benzol (M.). — Liefert bei der Reduktion in einem Pyridin-Alkohol-Gemisch mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ und Zinkstaub N^2-β-Naphthyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 198) (O. FI., FRITZEN, EILLES, *J. pr.* [2] **79**, 567). Geht beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure auf dem Wasserbade in symm.-diang. Dinaphthazin (Formel IX auf S. 371) (Syst. No. 3493) über (O. FI., ST.; vgl. M.).

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[di-naphthyl-(2)-amin] $C_{26}H_{18}N_3Cl$, Formel X auf S. 371. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und β.β-Dinaphthylamin in Pyridin (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 398). — Violettrote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 165°. — Gibt mit Eisessig und Salzsäure auf dem Wasserbade das symm.-diang. Dinaphthazin.

1-Benzolazo-N-acetyl-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen einer Eisessiglösung von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (LAWSON, *B.* **18**, 799). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt bei längerem Kochen mit alkoh. Kali in Essigsäure und 1-Benzolazo-naphthylamin-(2).

NH·CO·CH₃ / ·N:N·

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer Eisessiglösung von [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (S. 370) mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid bis gerade zum Sieden (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **59**, 377). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). F: 154°.

NO₂ NH·CO·CH₃ / ·N:N·

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (S. 370) mit Essigsäureanhydrid im Wasserbad (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **59**, 377). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

O₂N NH·CO·CH₃ / ·N:N·

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{14}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (S. 370) mit Essigsäureanhydrid im Wasserbad (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* **59**, 376). — Ziegelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 227—228°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

NH·CO·CH₃ / O₂N· ·N:N·

1-Benzolazo-N-benzoyl-naphthylamin-(2) $C_{23}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 1 Tl. 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit 2 Tln. Benzoesäureanhydrid (LAWSON, *B.* **18**, 799). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 162—163°.

NH·CO·C₆H₅ / ·N:N·

[1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-urethan $C_{19}H_{17}O_2N_3$, Formel I. *B.* Durch Kochen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol bei Gegenwart

I. NH·CO₂·C₂H₅ / ·N:N·

II. N—N·C₆H₅ / N—CO

von Pyridin (BUSCH, HARTMANN, *B.* **32**, 2972). — Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich. Nicht basisch. — Wird von kalter alkoholischer Kalilauge in das Phenyl-oxo-naphthotriazindihydrid der Formel II (Syst. No. 3879) umgewandelt.

N-Phenyl-N′-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-harnstoff $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2), 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat und etwas Benzol bei 125° (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 502). — Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: 205°. — Beim Erhitzen mit Benzol auf etwa 170° wird N.N′-Diphenyl-harnstoff gebildet. Beim Behandeln in alkoh. Lösung mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen Anilin und N-Phenyl-N′-[1-amino-naphthyl-(2)]-harnstoff (Bd. XIII, S. 199).

NH·CO·NH·C₆H₅ / ·N:N·

1-Benzolazo-N-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthylamin-(2), N-[1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-leukauramin $C_{33}H_{33}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol in Alkohol unter zeitweisem Erwärmen auf 40° (MÖHLAU, HEINZE, *B.* **34**, 887). — Scharlachrote Nadeln (aus Aceton). F: 184°; schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol; Eisessig löst in dicker Schicht mit

NH·CH[·C₆H₄·N(CH₃)₂]₂ / ·N:N·

roter, in dünner Schicht mit grünlichblauer Farbe, die durch Erwärmen in Tiefblau übergeht; Lösungen in verd. Mineralsäuren gelbrot, in konz. Schwefelsäure blauviolett (M., H.). — Durch Kochen mit Alkohol entsteht N-[1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-auramin (s. u.) (M., GRAELERT, *B.* **34**, 3385).

1-Benzolazo-N-[(4.4'-bis-dimethylamino-phenyl)-methylen]-naphthylamin-(2), N-[1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-auramin $C_{33}H_{31}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 14-stdg. Erwärmen von 1 Tl. N-[1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-leukauramin (S. 372) mit 1,5 Tln. Alkohol (MÖHLAU, GRAELERT, *B.* **34**, 3385). — Scharlachrote Krystalle mit bläulichem Oberflächenschimmer (aus Essigester + Methylalkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Aceton, sehr wenig in Äther. Lösung in Eisessig blaustichig rot, in konz. Schwefelsäure bei dünner Schicht grauschwarz, bei dicker Schicht violettrot, in verd. Mineralsäuren orangegelb. — Wird beim Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure in 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon gespalten. Wird von Natriumamalgam + Alkohol zu N-[1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-leukauramin reduziert.

[4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin $C_{32}H_{23}N_5$, Formel I. *B.* Neben [Naphthyl-(2)]-[4-benzolazo-naphthyl-(1)]-amin (S. 363) und [Naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin (S. 371) aus α.β-Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1278) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Salzsäure bei 40—50°; man kocht das Gemisch der Reaktionsprodukte wiederholt mit Alkohol aus, wobei die Bisazoverbindung ungelöst bleibt (MATTHES, *B.* **22**, 3345). — Violette Nadeln (aus Benzol). F: 238°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert durch längeres Kochen mit Eisessig das Benzolazo-dinaphthazin der Formel II (Syst. No. 3784).

1-Benzolazo-N-benzolsulfonyl-naphthylamin-(2) $C_{22}H_{17}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und Benzolsulfochlorid in Pyridin (BUSCH, BERGMANN, *C.* **1905** I, 1104). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich. Liefert in alkoh. Lösung mit Natronlauge ein dunkelrotes Salz, das durch Wasser dissoziiert wird.

1-Benzolazo-N-p-toluolsulfonyl-naphthylamin-(2) $C_{23}H_{19}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluolsulfonsäure-β-naphthylamid (Bd. XII, S. 1307), gelöst in Kalilauge, und Benzoldiazoniumchlorid (WITT, SCHMITT, *B.* **27**, 2373). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). F: 187°.

1-o-Toluolazo-naphthylamin-(2), Toluol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von o-Diazotoluol mit β-Naphthylamin (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270, 277). — Hellgelbe Nadeln. Löslich in Alkohol mit goldgelber Farbe. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 287. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

[3.5-Dinitro-toluol]-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 726) unter Kühlung in Salpetersäure (D: 1,51), erwärmt sodann etwas und behandelt das hierbei erhaltene, nicht isolierte 3.5-Dinitro-toluol-diazoniumnitrat-(2) mit β-Naphthylamin (ZINCKE, MALKOMESIUS, *A.* **339**, 223). — Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 117°.

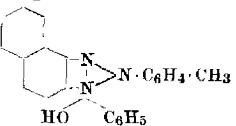
1-o-Toluolazo-N-äthyl-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von N-Nitroso-N-äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1307) mit o-Toluidin in Eisessig (HENRIQUES, *B.* **17**, 2670). — F: 132°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

1-p-Toluolazo-naphthylamin-(2), Toluol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Diazotoluol mit β-Naphthylamin (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 270, 278). — Rötlichgelbe Nadeln. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 289. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe.

1-p-Toluolazo-N-äthyl-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von N-Nitroso-N-äthyl-β-naphthylamin mit p-Toluidin in Eisessig (HENRIQUES, *B.* **17**, 2670). — F: 112—113°.

1-p-Toluolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) $C_{23}H_{19}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-$\beta$-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) in Alkohol und p-Toluoldiazoniumchlorid bei 60—65° (MATTHES, *B.* **23**, 1325). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (M.). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig (M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in essigsaurer Lösung das chromsaure Salz des Phenyl-p-tolyl-naphthotriazoliumhydroxyds der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3811) (M.; ZINCKE, *B.* **28**, 328).



1-p-Toluolazo-[di-naphthyl-(2)-amin], Toluol-⟨4 azo 1⟩-[di-naphthyl-(2)-amin] $C_{27}H_{21}N_3$, Formel I. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und $\beta.\beta$-Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1278) in Pyridin (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 398). — Zinnoberrote Nadeln (aus Benzol). F: 172°. — Gibt mit Eisessig und Salzsäure auf dem Wasserbade das symm.-diang. Dinaphthazin (Syst. No. 3493).

m-Xylol-⟨4 azo 1⟩-[di-naphthyl-(2)-amin] $C_{28}H_{23}N_3$, Formel II. *B.* Aus diazotiertem asymm. m-Xylidin und $\beta.\beta$-Dinaphthylamin in Pyridin (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 398). — Rote Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 130°.

[Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)]-⟨6 azo 1⟩-naphthylamin-(2), [1.2.3.4-Tetrahydro-naphthalin]-⟨6 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Hinzufügen von Natriumacetat zu einer salzsauren Lösung von diazotiertem 6-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (ar. Tetrahydro-β-naphthylamin, Bd. XII, S. 1198) und β-Naphthylamin (SMITH, *Soc.* **81**, 906). — Dunkelrote Tafeln (aus Alkohol). F: 130°.

1-α-Naphthalinazo-N-phenyl-naphthylamin-(2), 2-Anilino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{26}H_{19}N_3$, Formel III. *B.* Aus Phenyl-β-naphthylamin in Alkohol und α-Naphthalindiazoniumchlorid in der Kälte (MATTHES, *B.* **23**, 1330). — Dunkelrote metallglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 140° (M.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig, Benzin und Benzol (M.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung das chromsaure Salz des Phenyl-α-naphthyl-naphthotriazoliumhydroxyds der Formel IV (Syst. No. 3811) (M.; ZINCKE, *B.* **28**, 328).

1-α-Naphthalinazo-[di-naphthyl-(2)-amin], Naphthalin-⟨1 azo 1⟩-[di-naphthyl-(2)-amin], 2-β-Naphthylamino-[1.1'-azonaphthalin] $C_{30}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und $\beta.\beta$-Dinaphthylamin in Pyridin (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 398). — Hochrote Krystalle (aus Benzol). F: 204°. — Gibt mit Eisessig + Salzsäure auf dem Wasserbade das symm.-diang. Dinaphthazin (Syst. No. 3493).

1-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(2), Naphthalin-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2), 2-Amino-[1.2'-azonaphthalin] $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 2 Mol.-Gew. β-Naphthylamin-hydrochlorid 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und versetzt mit Soda bis zu schwach alkalischer Reaktion (NIETZKI, GOLL,

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

B. **19**, 1281; vgl. auch N., G., *B.* **18**, 298). Aus β-Naphthylamin und Isoamylnitrit (LAWSON, *B.* **18**, 2422). Entsteht auch aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und β-Naphthylamin (L.; ZINCKE, L., *B.* **20**, 2896). — Rotgelbe Krystallwarzen (aus Alkohol), rote Nadeln (aus Xylol). F: 149° (L.), 156° (N., G., *B.* **19**, 1282). Leicht löslich in Benzol und Eisessig (L.). Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* **51**, 191. Löst sich in konz. Säuren mit violetter Farbe (N., G., *B.* **19**, 1282). Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Naphthylendiamin-(1.2) und β-Naphthylamin gespalten (L.). Wird durch Behandeln mit Natriumnitrit in verd.

I. [Formel] II. [Formel: NH, N, N, $C \cdot C_6H_5$]

Schwefelsäure in 1-β-Naphthalinazo-naphthol-(2) (S. 169) umgewandelt (N., G., *B.* **19**, 1282; vgl. Z., L., *B.* **20**, 2901). Beim Kochen mit Thionylchlorid in Benzol entsteht das β-Naphthyl-naphthotriazol der Formel I (Syst. No. 3811) (MICHAELIS, ERDMANN, *B.* **28**, 2202). Bei der Einw. von Benzaldehyd in Eisessig entsteht das N-[β-Naphthylamino]-phenyl-naphthimidazol der Formel II (Syst. No. 3490) (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 698; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102). — $C_{20}H_{15}N_3 + HCl$. Bräunlichgelbe Nadeln (Z., L.). — $C_{20}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Bräunliche Nadeln (Z., L.).

1-β-Naphthalinazo-N-phenyl-naphthylamin-(2), 2-Anilino-[1.2′-azonaphthalin] $C_{26}H_{19}N_3$, Formel III. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und Phenyl-β-naphthylamin in Alkohol (MATTHES, *B.* **23**, 1332). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Leicht

III. [Formel: $\cdot N:N\cdot$, $NH\cdot C_6H_5$] IV. [Formel: N, N, HO, C_6H_5]

löslich in Benzol und in heißem Eisessig. Gibt mit Chromsäure in essigsaurer Lösung das chromsaure Salz des Phenyl-β-naphthyl-naphthotriazoliumhydroxyds der Formel IV (Syst. No. 3811).

1-β-Naphthalinazo-[di-naphthyl-(2)-amin], Naphthalin-⟨2 azo 1⟩-[di-naphthyl-(2)-amin], 2-β-Naphthylamino-[1.2′-azonaphthalin] $C_{30}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und β.β-Dinaphthylamin in Pyridin (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 398). — Dunkelviolette Nadeln (aus Benzol). F: 205°.

[Formel: NH, $\cdot N:N\cdot$]

1-β-Naphthalinazo-N-acetyl-naphthylamin-(2), 2-Acetamino-[1.2′-azonaphthalin] $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen der eisessigsauren Lösung von 1-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (LAWSON, *B.* **18**, 2422). — Prismen (aus Benzol). F: 218°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht in Benzol.

[Formel: $NH\cdot CO\cdot CH_3$, $\cdot N:N\cdot$]

1-β-Naphthalinazo-N-benzoyl-naphthylamin-(2), 2-Benzamino-[1.2′-azonaphthalin] $C_{27}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(2) mit Benzoesäureanhydrid (LAWSON, *B.* **18**, 2423). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 177°. Schwer löslich in Alkohol und Benzin, leicht in Benzol.

[Formel: $NH\cdot CO\cdot C_6H_5$, $\cdot N:N$]

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol, Phenol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel V. *B.* Man trägt eine kalte konz. wäßrige Lösung von o-Phenoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2199) in eine alkoh. Lösung von β-Naphthylamin ein, löst die sich ausscheidende Verbindung in natronhaltigem Alkohol, fällt mit Essigsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Benzol um (SACHS, *B.* **18**, 3126). — Dunkelrote Blättchen mit grünem Metallglanz (aus Benzol). F: 192—193°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in alkoh. Natronlauge (S.). — Wird beim Erwärmen mit Natronlauge und Blei-

V. [Formel: OH, NH_2, $\cdot N:N\cdot$]

dioxyd auf dem Wasserbade zu dem [2-Oxy-phenyl]-naphthotriazol der Formel I (Syst. No. 3811) oxydiert (ZINCKE, *B.* **18**, 3137). Gibt in alkoh. Lösung beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196) (S.). Liefert mit Brom in Eisessig unter Stickstoffentwicklung 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1312) (S.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° bis 160° Naphthylamin-(2) und Brenzcatechin(?) (S.).

I. [Formel: Naphthotriazol mit N-(2-Oxy-phenyl); OH]

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{17}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von diazotiertem o-Anisidin mit *β*-Naphthylamin in alkoh. Lösung (SACHS, *B.* **18**, 3130) oder in verd. Salzsäure (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 697). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). F: 133° (S.), 129° (M., F.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig (S.).

[Formel: $CH_3\cdot O$-C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·NH_2]

[N-Acetyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol, Phenol-⟨2 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von [Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (SACHS, *B.* **18**, 3127). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

[Formel: OH-C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·$NH\cdot CO\cdot CH_3$]

[N-Acetyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨2 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{19}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [Naphthalin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol-methyläther mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (SACHS, *B.* **18**, 3131). — Rote Nadeln (aus Essigsäure). F: 198—199°.

[Formel: $CH_3\cdot O$-C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·$NH\cdot CO\cdot CH_3$]

[N-Benzoyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol, Phenol-⟨2 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. [Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol mit 2 Tln. Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbade (SACHS, *B.* **18**, 3127). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 183°.

[Formel: HO-C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·$NH\cdot CO\cdot C_6H_5$]

[N-Benzoyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol-methyläther, Anisol-⟨2 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 2⟩-phenol-methyläther und Benzoesäureanhydrid bei 150° bis 160° (SACHS, *B.* **18**, 3131). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 152—153°.

[Formel: $CH_3\cdot O$-C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·$NH\cdot CO\cdot C_6H_5$]

[Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol, Phenol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{13}ON_3$, Formel II. *B.* Man versetzt eine gut abgekühlte Lösung von *β*-Naphthylamin in Alkohol allmählich mit einer Lösung von p-Phenoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2199) in wenig Wasser (SACHS, *B.* **18**, 3129). — Rote Prismen (aus Eisessig). F: 192—193°; leicht löslich

II. HO·C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·NH_2 III. [Naphthotriazol mit N-C₆H₄·OH]

in Benzol und Eisessig (S.). — Wird durch Bleidioxyd und verdünntes überschüssiges Alkali auf dem Wasserbad zu dem [4-Oxy-phenyl]-naphthotriazol der Formel III (Syst. No. 3811) oxydiert (ZINCKE, *B.* **18**, 3138). Mit Brom entsteht 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) (S.). Bei der Reduktion entsteht Naphthylendiamin-(1.2) (S.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr werden *β*-Naphthylamin und Hydrochinon gebildet (S.).

[N-Acetyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol, Phenol-⟨4 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch gelindes Erwärmen von [Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol in Eisessig mit Essigsäureanhydrid (SACHS, *B.* **18**, 3129). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 218°. Löst sich in Eisessig und Benzol leichter als in Alkohol.

[Formel: HO·C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·$NH\cdot CO\cdot CH_3$]

[N-Benzoyl-naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol, Phenol-⟨4 azo 1⟩-[N-benzoyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [Naphthylamin-(2)]-⟨1 azo 4⟩-phenol mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid (SACHS, *B.* **18**, 3130). — Hellrote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 244°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol.

[Formel: HO·C₆H₄·N:N·C₁₀H₆·$NH\cdot CO\cdot C_6H_5$]

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Diphenyldisulfid-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthylamin-(2)] $C_{32}H_{24}N_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.4'-Diamino-diphenyldisulfid (Bd. XIII, S. 536) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthylamin (H. A. MÜLLER, *C.* **1906** II, 1587). — Rote Krystalle (aus Toluol). Löslich in Schwefelalkali. Wird aus dieser Lösung von Baumwolle aufgenommen.

2.2'-Dinitro-diphenyldisulfid-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthyl-amin-(2)] $C_{32}H_{22}O_4N_8S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2'-Dinitro-4.4'-diamino-diphenyldisulfid (Bd. XIII, S. 547) durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthylamin in saurer Lösung (H. A. MÜLLER, *C.* **1906** II, 1587). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). In konz. Schwefelsäure blaugrün löslich. Löslich in wäßrig-alkoholischem Schwefelalkali. Wird aus dieser Lösung von Baumwolle aufgenommen.

Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{17}O_2N_3$, Formel I. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit Phenyl-β-naphthylamin (MARSHALL, *B.* **28**, 335). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. — Zerfällt beim Kochen mit Eisessig und etwas Salzsäure in Anthranilsäure und ang. Naphthophenazin (Syst. No. 3490). Gibt

I. / II.

mit Brom in Eisessig 2-Brom-benzoesäure und ein Tetrabrom-[phenyl-β-naphthylamin] (Bd. XII, S. 1276). Liefert in Eisessig beim Erwärmen mit wäßr. Kaliumdichromatlösung auf dem Wasserbad das chromsaure Salz des Phenyl-[2-carboxy-phenyl]-naphthotriazolium-hydroxyds der Formel II (Syst. No. 3811).

Benzoesäure-⟨2 azo 1⟩-[N-p-tolyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter Anthranilsäure mit p-Tolyl-β-naphthylamin (M., *B.* **28**, 336). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 221°.

Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{17}O_2N_3$, Formel III. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter 3-Amino-benzoesäure mit Phenyl-β-naphthylamin (M., *B.* **28**, 335). — Hellrote Nädelchen (aus Eisessig). F: 235°. — Zerfällt mit überschüssigem Brom in 3-Brom-benzoesäure und ein Tetrabrom-[phenyl-β-naphthylamin] (Bd. XII, S. 1276).

III. / IV.

Gibt in Eisessig beim Erwärmen mit wäßr. Kaliumdichromatlösung auf dem Wasserbad das chromsaure Salz des Phenyl-[3-carboxy-phenyl]-naphthotriazoliumhydroxyds der Formel IV (Syst. No. 3811). — $NaC_{23}H_{16}O_2N_3$. Hellrote Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzoesäure-⟨3 azo 1⟩-[N-p-tolyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure, gelöst in Wasser, und p-Tolyl-β-naphthyl-amin, gelöst in Alkohol (M., *B.* **28**, 336). — Rote Krystallkörner (aus Alkohol). F: 245°. — $NaC_{24}H_{18}O_2N_3$. Rote Blättchen. Löslich in Alkohol und Wasser.

Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] $C_{23}H_{17}O_2N_3$, Formel V. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit Phenyl-β-naphthylamin (M., *B.* **28**, 334). — Dunkelrote, metallisch glänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 258°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Anilin. — Gibt in Eisessig beim Erwärmen mit wäßr. Kalium-

V. / VI.

dichromatlösung auf dem Wasserbade das chromsaure Salz des Phenyl-[4-carboxy-phenyl]-naphthotriazoliumhydroxyds der Formel VI (Syst. No. 3811). Liefert in Chloroform beim

Behandeln mit Chlor Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2201). — $NaC_{23}H_{16}O_2N_3$. Tiefrote Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-[N-p-tolyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit p-Tolyl-β-naphthylamin (M., *B.* **28**, 335). — Dunkelrote Krystallkörner und Nädelchen (aus Eisessig). F: 262°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — $NaC_{24}H_{18}O_2N_3$. Dunkelrote, metallisch glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[naphthylamin-(2)] $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, Formel I. *B.* Aus diazotierter Sulfanilsäure und salzsaurem β-Naphthylamin in wäßr. Lösung (GRIESS, *B.* **15**, 2191); man fügt nach mehrstündigem Stehen Natriumacetat hinzu, neutralisiert mit Ammoniak und fällt durch Calciumchlorid; das gewaschene Calciumsalz kocht man mit Kaliumcarbonatlösung und zerlegt das Kaliumsalz durch verd. Salzsäure (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 687). — Gelbrote Nadeln oder Warzen (aus Wasser). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in heißem Alkohol (G.). — Wird von Zinn und Salzsäure

I. $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ II. $C_{10}H_6 <^{N}_{N}> C \cdot C_6H_5$ (mit $NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$)

in Anilin-sulfonsäure-(4) und Naphthylendiamin-(1.2) gespalten (G.). Beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure wird β-Naphthylamin gebildet (LAWSON, *B.* **18**, 797). Beim Kochen in Eisessig mit Benzaldehyd entsteht das [4-Sulfo-anilino]-phenylnaphthimidazol der Formel II (Syst. No. 3490) (M., Fo.; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102). — $KC_{16}H_{12}O_3N_3S + 7^1/_2H_2O$. Gelbrote goldglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (G.).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(2)] $C_{18}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Äthyl-β-naphthylamin in wenig Alkohol in ein Gemenge aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Alkohol; man erhitzt nach einigen Stunden kurze Zeit auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **26**, 193). — Rubinrote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $KC_{18}H_{16}O_3N_3S$. Rote Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] $C_{22}H_{17}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 22 g Phenyl-β-naphthylamin in 100 ccm siedendem Eisessig, kühlt die Lösung auf 50° ab und trägt allmählich 18 g trockne p-Diazobenzolsulfonsäure und dann 7 g trocknes Kaliumcarbonat ein (WITT, *B.* **20**, 572). — Violett. Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in Anilin-sulfonsäure-(4) und ang. Naphthophenazin (Syst. No. 3490) (W., *B.* **20**, 573). Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wird N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) gebildet (W., *B.* **20**, 573, 1184). — Kaliumsalz. Blutrote Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser; die Lösung in reinem Wasser erstarrt in der Kälte zu einer roten durchsichtigen Gallerte (W., *B.* **20**, 572).

$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$

[2-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4)]-⟨6 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{16}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Naphthylaminsalz entsteht beim Kochen von 5 g 2-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) mit 70 ccm Alkohol und 5 g β-Naphthylamin; man führt das Naphthylaminsalz durch Kochen mit Alkohol und Ammoniak in das Ammoniumsalz über und zerlegt dieses durch Säure (ZINCKE, MAUÉ, *A.* **339**, 218). — Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — Ammoniumsalz. Tiefrote Nadeln. — β-Naphthylaminsalz. $C_{10}H_9N + C_{18}H_{16}O_5N_4S$. Tiefrote Nadeln (aus viel Alkohol).

$CH_3 \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)(SO_3H) \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{22}H_{18}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von β-Naphthylamin und N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin (Syst. No. 2203) in Gegenwart von etwas Pyridin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1517). — Rötlichbraune Prismen (aus Alkohol). F: 211—212°. Färbt Schwefelsäure purpurblau.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{22}O_2N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Äthyl-β-naphthylamin mit N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin in Gegenwart von wasserfreiem Pyridin auf 60° (Mo., Mi., *Soc.* **91**, 1518). Entsteht ferner aus Äthyl-β-naphthylamin durch Kuppeln mit 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) in verd. Alkohol (Mo., Mi.). — Hellrote Blättchen (aus Alkohol). F: 176°. Färbt Schwefelsäure grünblau.

[4-Methylnitrosamino-toluol]-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{18}H_{17}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-4-methylnitrosamino-toluol (Bd. XIII, S. 139) und β-Naphthylamin in Gegenwart von Natriumacetat (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2929). — Feuerrote Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

[4-Methylnitrosamino-m-xylol]-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{19}H_{19}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 5-Amino-4-methylnitrosamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 182) in Salzsäure mit Natriumnitrit, vermischt mit einer alkoh. Lösung von β-Naphthylamin und fügt Natriumacetat hinzu (Pinnow, Oesterreich, *B.* **31**, 2933). — Feuerrote Blättchen mit grünem Schimmer (aus Alkohol). F: 184°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Chloroform.

[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylamin-(1)]-⟨5 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{20}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt die durch Behandeln von 2 g salzsaurem 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthylendiamin-(1.5) (Bd. XIII, S. 194) mit 0,6 g $NaNO_2$ bereitete Diazolösung langsam zur schwach lauwarmen alkoholischen Lösung von 1,2 g β-Naphthylamin und versetzt mit Natriumacetat (Bamberger, Baumann, *B.* **22**, 959). — Orangerote metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 226° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in konz. Salzsäure mit dunkelviolettkarmoisinroter Farbe.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{22}H_{17}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und salzsaurem β-Naphthylamin (Nietzki, Diesterweg, *B.* **21**, 2146). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Wird durch konz. Schwefelsäure blau gefärbt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-[N-äthyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{21}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Nitroso-N-äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1307) und 4-Amino-azobenzol in Eisessig (Henriques, *B.* **17**, 2670). Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und Äthyl-β-naphthylamin (H.). — Kirschrote Krystalle. F: 141—142°.

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-[N-acetyl-naphthylamin-(2)] $C_{24}H_{19}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) mit Essigsäureanhydrid (Nietzki, Diesterweg, *B.* **21**, 2147). — Rote Blättchen. F: 206°; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Toluol-⟨4 azo 3⟩-toluol-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{24}H_{21}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer Lösung von diazotiertem 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) mit einer alkoh. Lösung von β-Naphthylamin (Zincke, Lawson, *B.* **20**, 1180). — Tiefrote glänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 201—203°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Beim Behandeln mit Zinnchlorür entsteht 2-p-Tolyl-5-methyl-benztriazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3804).

3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 1⟩-N-äthyl-naphthylamin-(2)] $C_{38}H_{36}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6—7-stdg. Kochen von 4.4'-Bis-{β-sulfo-β-[2-äthylamino-naphthyl-(1)]-hydrazino}-3.3'-dimethyl-diphenyl (Bd. XV, S. 657)

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mit Alkohol (SEYEWETZ, BLANC, *C. r.* **133**, 40). — Rotes Pulver. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren, ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser, leicht in Aceton und Eisessig. Löst sich in konz. Säuren mit violetter bis blauer Farbe.

Phenanthrenchinon-2.7-bis-[⟨azo 1⟩-naphthylamin-(2)] $C_{34}H_{22}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthylamin, gelöst in Alkohol, und diazotiertem 2.7-Diamino-phenanthrenchinon (Bd. XIV, S. 221) (LITTHAUER, *B.* **26**, 850). — Blauroter Niederschlag.

1-p-Toluolazo-8-nitro-naphthylamin-(2), Toluol-⟨4 azo 1⟩-[8-nitro-naphthylamin-(2)] $C_{17}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und 8-Nitro-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1315) in schwach essigsaurer Lösung (SMITH, *Soc.* **89**, 1509). — Rotbraune Nadeln mit grünem Reflex (aus Benzoesäureäthylester). F: 253°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

[Naphthylamin-(2)]-⟨7 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-7'-amino-[1.2'-azonaphthalin] $C_{20}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus bromwasserstoffsaurem 2-Amino-naphthalin-diazoniumbromid-(7) (Syst. No. 2203) und β-Naphthol in alkoholisch-alkalischer Lösung (KAUFLER, KARRER, *B.* **40**, 3263). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Anisol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Xylol, leicht in Anisol und Pyridin. Unlöslich in verd. Alkalien, blauviolett löslich in konz. Säuren.

[Naphthylamin-(2)]-⟨7 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin] $C_{18}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 2-Amino-naphthalin-diazoniumchlorid-(7) und Dimethylanilin in verd. Alkohol oder Essigsäure (KAUFLER, KARRER, *B.* **40**, 3263). — Dunkelrotbraune Blättchen (aus Pyridin). F: 259—260°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Alkohol, leicht in Pyridin und Anisol. Violettrot löslich in konz. Säuren.

d) Azoderivate eines Monoamins $C_nH_{2n-13}N$.

[4-Benzolsulfamino-diphenyl]-⟨4' azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{28}H_{21}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 4-Benzolsulfamino-diphenyl-diazoniumchlorid-(4') (Syst. No. 2203) mit β-Naphthol in alkal. Lösung (MORGAN, HIRD, *Soc.* **91**, 1511). Durch Erwärmen von Anhydro-[4-benzolsulfamino-diphenyl-diazohydroxyd-(4')] (Syst. No. 2203) mit β-Naphthol in trocknem Pyridin (M., H.). — Scharlachrote Nadeln (aus Eisessig). F: 218—219°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure purpurrot.

[4-(Benzolsulfonyl-methylamino)-diphenyl]-⟨4' azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{29}H_{23}O_3N_3S = HO\cdot C_{10}H_6\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kuppeln von 4-[Benzolsulfonyl-methylamino]-diphenyl-diazoniumchlorid-(4') mit β-Naphthol in alkal. Lösung (M., H., *Soc.* **91**, 1511). — Dunkelrote Flitter (aus Eisessig). F: 198—199°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure purpurrot.

[4-Amino-diphenyl]-⟨4' azo 4'⟩-[4-amino-diphenyl] $C_{24}H_{20}N_4$ = $H_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1321) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge und Oxydation der hierdurch entstandenen (nicht isolierten) Hydrazoverbindung durch Luftsauerstoff (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **39**, 3475, 3479). Durch Behandeln von Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in Äther oder in Chloroform mit Bleidioxyd oder in verd. essigsaurer Lösung mit Bleidioxyd oder mit Permanganatlösung, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung von Diphenochinon-4.4'-diimid $HN:C_6H_4:C_6H_4:NH$ (W., K., *B.* **38**, 1239; **39**, 3476). — Gelbrote Nadeln (aus Benzol). F: 287° (W., K., *B.* **39**, 3480). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, besser in siedendem Aceton, heißem Benzol und Chloroform (W., K., *B.* **38**, 1240). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensiv blutorangerote Färbung von großer Beständigkeit

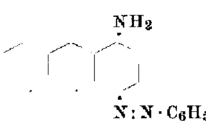
(W., K., *B.* **39**, 3480). — Gibt in siedendem Eisessig mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung (s. u.) (W., K., *B.* **39**, 3481). — Salze: W., K., *B.* **39**, 3480. $C_{24}H_{20}N_4 + HCl$. Blaßbräunliche Prismen. — $C_{24}H_{20}N_4 + 2HCl$. Ockerbraunes Pulver.

[4-Acetamino-diphenyl]-⟨4′azo 4′⟩-[4-acetamino-diphenyl] $C_{28}H_{24}O_2N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Amino-diphenyl]-⟨4′azo4′⟩-[4-amino-diphenyl] in siedendem Eisessig mit Essigsäureanhydrid (W., K., *B.* **39**, 3481). — Blättchen. Schmilzt unscharf bei ca. 373° unter Zersetzung. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutorangeroter Farbe.

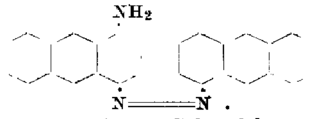
e) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-17}N$.

Azoderivate der Monoamine $C_{14}H_{11}N$.

1. ***Azoderivate des 1-Amino-anthracens (Anthramins-(1))*** $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1335).

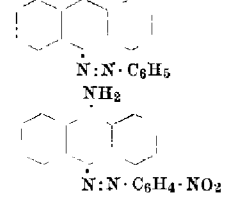


4-Benzolazo-anthramin-(1) $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zusammengießen einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit einer alkoh. Lösung von Anthramin-(1) (Bd. XII, S. 1335) (PISOVSCHI, *B.* **41**, 1435). — Rote cantharidenglänzende Nadeln. F: 130°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Säuren färben die rote Lösung blau. — $C_{20}H_{15}N_3 + HCl$. Tiefblaues krystallinisches Pulver. Spaltet sich beim Kochen mit verd. Salzsäure und Zinkstaub in Anilin und Anthradiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 269).



Anthracen-⟨1 azo 4⟩-anthramin-(1), 4-Amino-[1.1′-azoanthracen] $C_{28}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Anthramin-(1) mit 1 Mol.-Gew. Amylnitrit (P., *B.* **41**, 1434). — Rotbraune Nadeln mit grünem Reflex. F: 239°. Löslich in Anilin, Nitrobenzol und Pyridin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig blauviolett. — Bildet unbeständige Salze.

2. ***Azoderivat des 9-Amino-anthracens (Anthramins-(9))*** $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1336).



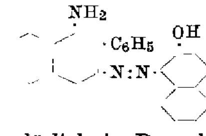
10-Benzolazo-anthramin-(9) $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Anthrachinon-imid-phenylhydrazon, Bd. XV, S. 176.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 10⟩-anthramin-(9) $C_{20}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Anthrachinon-imid-[4-nitrophenylhydrazon], Bd. XV, S. 473.

f) Azoderivate der Monoamine $C_nH_{2n-19}N$.

Azoderivate der Monoamine $C_{16}H_{13}N$.

1. ***Azoderivat des 1-Amino-2-phenyl-naphthalins*** $C_{16}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$.



[1-Amino-2-phenyl-naphthalin]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2), [2-Phenyl-naphthylamin-(1)]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2), 2-Oxy-4′-amino-3′-phenyl-[1.2′-azonaphthalin] $C_{26}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 271) in konz. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und gießt in eine stark alkalische Lösung von β-Naphthol (LEES, THORPE, *Soc.* **91**, 1288). — Purpurrote Nadeln (aus Benzol). F: 270°. Schwer löslich in Benzol. Unlöslich in verd. Säuren; löslich in konz. Salzsäure unter Bildung eines durch Wasser zersetzbaren Salzes; löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. Unlöslich in verd. Alkalien.

2. ***Azoderivat des 3-Amino-2-phenyl-naphthalins*** $C_{16}H_{13}N = C_6H_5 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3-Amino-2-phenyl-naphthalin]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2), [3-Phenyl-naphthylamin-(2)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), 2′-Oxy-3-amino-2-phenyl-[1.1′-azonaphthalin] $C_{26}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Acetamino-2-phenyl-naphthalin]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (s. u.) beim Kochen mit wäßr. Natronlauge (L., TH., *Soc.* **91**, 1294). — Rote Täfelchen (aus Benzol). F: 253° (Zers.).

[3-Acetamino-2-phenyl-naphthalin]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2), [N-Acetyl-3-phenyl-naphthylamin-(2)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2), 2′-Oxy-3-acetamino-2-phenyl-[1.1′-azonaphthalin] $C_{28}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 1-Amino-3-acetamino-2-phenyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 271) in verd. Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit, fügt überschüssiges Natriumacetat hinzu und gießt in eine Lösung von β-Naphthol in verd. Natronlauge (L., TH., *Soc.* **91**, 1293). — Rote Nädelchen (aus Eisessig). F: 285°. Unlöslich in Mineralsäuren.

2. Azoderivate der Diamine.

a) Azoderivate der Diamine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Azoderivate des 1.3-Diamino-benzols (m-Phenylendiamins) $C_6H_8N_2 = C_6H_4(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 33).

Monoazoderivate des m-Phenylendiamins.

Derivate von $C_6H_3(NH_2)_2\cdot N:NH$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4.6-dichlor-phenylendiamin-(1.3)], 3.5-Dichlor-4′-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eingießen einer salzsauren Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine alkoh. Lösung von 4.6-Dichlor-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 54) (MORGAN, *Soc.* **81**, 1384). — Dunkelrote Nadeln (aus Essigester). F: 258°.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4.6-dibrom-phenylendiamin-(1.3)], 3.5-Dibrom-2′-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eingießen einer salzsauren Lösung von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 4.6-Dibrom-phenylendiamin-(1.3) (MORGAN, WOOTTON, *Soc.* **87**, 938). — Rotes Pulver. F: 152° (Zers.). Leicht löslich in Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure Purpurfärbung.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4.6-dibrom-phenylendiamin-(1.3)], 3.5-Dibrom-3′-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eingießen einer salzsauren Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 4.6-Dibrom-phenylendiamin-(1.3) (M., W., *Soc.* **87**, 938). — Rotes Pulver. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaurote Färbung.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4.6-dibrom-phenylendiamin-(1.3)], 3.5-Dibrom-4′-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dibrom-phenylendiamin-(1.3) in Alkohol und einer salzsauren Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (M., W., *Soc.* **87**, 938). — Rote, grün schillernde Krystalle (aus Essigester). F: 213°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine karmoisinrote Färbung.

[2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4.6-dijod-phenylendiamin-(1.3)], 3.5-Dijod-2′-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit 4.6-Dijod-phenylendiamin-(1.3) in alkoh. Lösung (M., W., *Soc.* **87**, 939). — Zersetzt sich bei 215°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine karmoisinrote Färbung.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4.6-dijod-phenylendiamin-(1.3)], 3.5-Dijod-4′-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dijod-phenylendiamin-(1.3) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in alkoh. Lösung (M., W., *Soc.* **87**, 935). — Rotbrauner, grün schillernder Niederschlag. F: 209°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine karmoisinrote Färbung.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H(NH_2)_2I_2$ (H₂N I / H₂N I)

[4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[6-chlor-4-nitro-phenylendiamin-(1.3)], 5.4′-Dichlor-3-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-4-nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 58) und 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Alkohol (M., W., *Soc.* **87**, 944). — Amorpher roter Niederschlag. F: 214—216°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung.

$Cl\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H(NH_2)_2(NO_2)Cl$

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[6-brom-4-nitro-phenylendiamin-(1.3)], 5.4′-Dibrom-3-nitro-2.6-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-4-nitro-phenylendiamin-(1.3) und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Eisessig (M., W., *Soc.* **87**, 943). — Amorpher roter Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 170°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine orangerote Färbung.

$Br\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H(NH_2)_2(NO_2)Br$

Derivate von $C_6H_3(NH_2)_2(N:NH)$

4-Benzolazo-phenylendiamin-(1.3), 2.4-Diamino-azobenzol, Chrysoidin $C_{12}H_{12}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Versetzen einer Lösung von Benzoldiazoniumnitrat mit m-Phenylendiamin; durch Zerlegung des Salzes mit Ammoniak erhält man die Base (A. W. Hofmann, *B.* **10**, 216; vgl. Witt, *B.* **10**, 654). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 117,5° (Witt). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Anilin (Witt). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1605,5 Cal. (Lemoult, *C. r.* **143**, 604; *A. ch.* [8] **14**, 307). Absorptionsspektrum: Hartley, *Soc.* **51**, 179. — Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelammonium im Druckrohr auf 150° in 1.2.4-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) und Anilin (A. W. Ho., *B.* **10**, 217; Griess bei A. W. Ho., *B.* **10**, 390; vgl. Witt; Bertels, *B.* **37**, 2277). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 2.4-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (S. 386) (Witt). Liefert beim Erhitzen mit β-Naphthol auf 150—160° das Amino-ang.-naphthophenazin der Formel I (Syst. No. 3722) (Ullmann, Ankersmit, *B.* **38**, 1811; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 157861; *C.* **1905** I, 483). Analog verläuft die Reaktion mit 2.3- und 2.7-Dioxy-naphthalin (U., A.). Beim Erhitzen von Chrysoidin mit Benzaldehyd, Methylalkohol und konz. Salzsäure unter Rückfluß entsteht 1-Anilino-5-amino-2-phenyl-benzimidazol der Formel II (Syst. No. 3719) (Noelting, Wegelin, *B.* **30**, 2596; A.-G. f. A., D. R. P. 76491; *Frdl.* **4**, 80; vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1925], 39). Verwendung als Komponente für Azofarbstoffe: Bayer & Co., D. R. P. 44954, 49139, 84079; *Frdl.* **2**, 356, 358; **4**, 925; Höchster Farbw., D. R. P. 93499, 95530, 99127, 100420; *Frdl.* **4**, 819; **5**, 542, 547, 551. Verhalten des Chrysoidins zur Faser: A. W. Ho., *B.* **10**, 390; Binz, Schroeter, *B.* **36**, 3012. —

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)_2$

I. [Naphthophenazin-Formel mit $\cdot NH_2$] II. $H_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(NH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$

Salze. Die Salze lösen sich mit gelber Farbe in Wasser; sie krystallisieren in anthrazitschwarzen Oktaedern oder in blutroten Prismen; bei raschem Erkalten ihrer Lösungen scheiden sie sich als hochrote Gallerte aus; durch stark überschüssige Säure entstehen carminrot gefärbte saure Salze (Witt; vgl. A. W. Ho., *B.* **10**, 213). — $C_{12}H_{12}N_4+HCl$ (käufliches Chrysoidin). Schwarzgraue Krystalle, die beim Zerreiben ein rotes Pulver bilden. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (A. W. Ho., *B.* **10**, 213). — $C_{12}H_{12}N_4+HI+2I$. *B.* Entsteht auf Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Lösung des Hydrochlorids (Pelet, Gillièron, *C.* **1907** I, 1259). — $C_{12}H_{12}N_4+HI+3I$. *B.* Entsteht durch Einw. überschüssiger Jodjodkaliumlösung auf die vorangehende Verbindung (P., G.). — $C_{12}H_{12}N_4+HNO_3$. Rote Nadeln (A. W. Ho., *B.* **10**, 214, 216). — $2C_{12}H_{12}N_4+2HCl+PtCl_4$. Karmoisinrot (A. W. Ho., *B.* **10**, 214).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Verbindung $(C_{13}H_{10}ON_4)_x$ (polymerer(?) Benzolazo-m-phenylenharnstoff). *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Chrysoidin in Chloroform unter Kühlung (JENTZSCH, *J. pr.* [2] **38**, 123). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 300°. Fast unlöslich in Wasser, Chloroform und Äther, schwer löslich in Alkohol. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° wird Phenol gebildet. Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure erfolgt Spaltung in Anilin und die Verbindung $(C_7H_7ON_3)_x$ (s. u.). — $C_{13}H_{10}ON_4 + HCl$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol. — $C_{13}H_{10}ON_4 + HNO_3$. Goldglänzende Schuppen. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{13}H_{10}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Blättchen.

Verbindung $(C_7H_7ON_3)_x$. *B.* Durch Reduktion der Verbindung $(C_{13}H_{10}ON_4)_x$ (s. o.) mit Zinn und Salzsäure, neben Anilin (JENTZSCH, *J. pr.* [2] **38**, 130). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. — $C_7H_7ON_3 + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_7ON_3 + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Oxalat $2C_7H_7ON_3 + C_2H_2O_4$. Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $(C_{13}H_{13}O_4N_3)_x$. *B.* Bei 1—2-stdg. Erhitzen der Verbindung $(C_7H_7ON_3)_x$ (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (JENTZSCH, *J. pr.* [2] **38**, 134). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 248°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $(C_8H_5O_2N_3)_x$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen der Verbindung $(C_7H_7ON_3)_x$ (s. o.) mit flüssigem Phosgen im Einschlußrohr auf 120° (JENTZSCH, *J. pr.* [2] **38**, 135). — Blättchen. Unlöslich in Wasser, Säuren, Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

Verbindung $(C_7H_5ON_4Br)_x$. *B.* Man leitet in die alkoh. Suspension des schwefelsauren Salzes der Verbindung $(C_7H_7ON_3)_x$ salpetrige Säure ein, führt das gebildete Diazoniumsalz mit Brom und konz. Bromwasserstoffsäure in das Perbromid über und zerlegt dieses durch Behandeln mit Alkohol (JENTZSCH, *J. pr.* [2] **38**, 137). — Gelbe Blättchen.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3), 3′-Nitro-2.4-diamino-azobenzol $C_{12}H_{11}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem m-Phenylendiamin in wäßr. Lösung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 37021; *Frdl.* **1**, 533). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 204°.

4-Benzolazo-N¹ oder N³-methyl-phenylendiamin-(1.3), 2 oder 4-Amino-4 oder 2-methylamino-azobenzol $C_{13}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem N-Methyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 39); man zerlegt das Salz durch Ammoniak (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 549). — Rotgelbe Flocken (aus verd. Alkohol).

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N.N′.N′-tetramethyl-phenylendiamin-(1.3)], 3′-Nitro-2.4-bis-dimethylamino-azobenzol $C_{16}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Eintragen einer salzsauren Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine Lösung von N.N.N′.N′-Tetramethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40) in verd. Essigsäure; man zerlegt das salzsaure Salz durch Ammoniak (SACHS, APPENZELLER, *B.* **41**, 110). — Die freie Base konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{16}H_{19}O_2N_5 + HCl + H_2O$. Dunkelviolette Nadeln (aus Wasser + etwas Salzsäure). Verliert das Wasser bei 110° und schmilzt dann bei 198°. Löslich in Wasser mit gelbroter Farbe. Löst sich in überschüssiger Salzsäure mit blauroter Farbe unter Bildung eines unbeständigen zweisäurigen Salzes.

4-Benzolazo-N¹ oder N³-äthyl-phenylendiamin-(1.3), 2 oder 4-Amino-4 oder 2-äthylamino-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem N-Äthyl-m-phenylendiamin (NOELTING, STRICKER, *B.* **19**, 547). — Hydrochlorid. Rotbraune Nadeln mit violettblauem Flächenschimmer (aus Alkohol). — $2C_{14}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelroter flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

4-Benzolazo-N.N′-diacetyl-phenylendiamin-(1.3), 2.4-Bis-acetamino-azobenzol $C_{16}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chrysoidin (S. 383) und Essigsäureanhydrid (WITT, *B.* **10**, 657). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 250,5°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[4-Benzolazo-3-amino-phenyl]-harnstoff, 2-Amino-4-ureido-azobenzol $C_{13}H_{13}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der alkoh. Lösung von 2-Amino-4-cyanamino-azobenzol (s. u.) oder von 2-Acetamino-4-cyanamino-azobenzol (s. u.) mit Salzsäure (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 257, 260). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus $40^0/_0$igem Alkohol). Schmilzt bei 196—198°, bei raschem Erhitzen bei 211°. Mäßig löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Äther. Schwer löslich in verd. Salzsäure mit rotvioletter Farbe.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$

4-Benzolazo-N¹-cyan-phenylendiamin-(1.3), [4-Benzolazo-3-amino-phenyl]-cyanamid, 2-Amino-4-cyanamino-azobenzol $C_{13}H_{11}N_5$ (Formel I). *B.* Durch Erhitzen von 2-Acetamino-4-cyanamino-azobenzol (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade (P., *A. ch.* [8] **15**, 258). Durch Erhitzen des Benzotriazinderivates der Formel II (Syst. No. 3990) mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (P., *A. ch.* [8] **15**, 265). Entsteht in

I. $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot NH\cdot CN$ II. $NC\cdot NH\cdot C_6H_3<\overset{N-CO}{N=N\cdot C_6H_5}$ (?)

geringer Ausbeute, wenn man salzsaures Chrysoidin (S. 383) mit überschüssigem Bromcyan in $66^0/_0$igem Alkohol 1 Stde. auf 50—60° erwärmt und die Mischung dann 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt (P., *A. ch.* [8] **15**, 259). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). F: 186°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leichter in Äther, leicht löslich in Alkohol; löslich in Alkalien.

4-Benzolazo-N³-acetyl-N¹-cyan-phenylendiamin-(1.3), [4-Benzolazo-3-acetamino-phenyl]-cyanamid, 2-Acetamino-4-cyanamino-azobenzol $C_{15}H_{13}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Alkalisalz des 3-Acetamino-phenylcyanamids (Bd. XIII, S. 49) und Benzoldiazoniumchlorid (P., *A. ch.* [8] **15**, 225, 256). — Braune, grünlich schillernde Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 246°. Löslich in Äthylalkohol und Methylalkohol, weniger in Äther und Benzol, schwer in Chloroform. Löslich in Alkalien mit tief gelbbrauner Farbe. Wird durch siedende wäßrig-alkoholische Salzsäure in Essigsäure und 2-Amino-4-ureido-azobenzol (s. o.) verwandelt, durch siedende Alkalilauge zu 2-Amino-4-cyanamino-azobenzol (s. o.) verseift.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CN$

[4-Benzolazo-phenylen-(1.3)]-di-harnstoff, 2.4-Diureido-azobenzol $C_{14}H_{14}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Findet sich unter den Produkten der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. des Alkalisalzes des m-Phenylen-bis-cyanamids (Bd. XIII, S. 50) nach der Behandlung derselben mit verd. Alkalien und Säuren (P., *A. ch.* [8] **15**, 271). — Braune Blättchen. F: 238—240° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aceton; unlöslich in Säuren und Alkalien. Wird durch verdünnte siedende Alkalien in 2-Amino-4-ureido-azobenzol (s. o.) und Chrysoidin (S. 383) übergeführt.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$

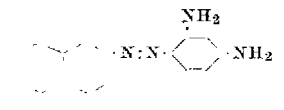
4-Benzolazo-N¹-benzoyl-N¹-cyan-phenylendiamin-(1.3), [4-Benzolazo-3-amino-phenyl]-benzoylcyanamid, 2-Amino-4-benzoylcyanamino-azobenzol $C_{20}H_{15}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung des Kaliumsalzes des 2-Amino-4-cyanamino-azobenzols (s. o.) mit Benzoylchlorid (P., *A. ch.* [8] **15**, 261). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233°. Schwer löslich in Äther.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N(CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$

4-Benzolazo-N.N′-dithionyl-phenylendiamin-(1.3), 2.4-Bis-thionylamino-azobenzol $C_{12}H_8O_2N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 12 g Chrysoidin (S. 383) mit 2,7 g Thionylchlorid in benzolischer Lösung (MICHAELIS, *A.* **274**, 253). — Rote Nadeln. F: 88°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Petroläther.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(N:SO)\cdot N:SO$

4-β-Naphthalinazo-phenylendiamin-(1.3), Naphthalin-⟨2 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3) $C_{16}H_{14}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Phenylendiamin und β-Naphthalindiazoniumchlorid (GRIESS, *B.* **16**, 2031 Anm.). — Hellgelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.



Benzoesäuremethylester-⟨2 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3), 2′.4′-Diamino-azobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthranilsäuremethylester (Bd. XIV, S. 317) durch Diazotierung und Kupplung mit m-Phenylendiamin (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 293). — Braunrote Blätter (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{14}O_2N_4 + HCl + H_2O$. Violettrote Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Alkohol und Wasser.

$CH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Benzol - sulfonsäure - (1)] - ⟨4 azo 4⟩ - phenylendiamin - (1.3), 2.4 - Diamino - azobenzol - sulfonsäure - (4′) $C_{12}H_{12}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Chrysoidin (S. 383) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Witt, *B.* **10**, 660). Durch Versetzen von salzsaurem m-Phenylendiamin mit p-Diazobenzolsulfonsäure (Griess, *B.* **15**, 2196). — Rote Krystalle. Fast unlöslich in Wasser (G.). Löslich in konz. Salzsäure mit carminroter Farbe (W.). — Wird beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Anilinsulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 695) und 1.2.4-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) gespalten (G.). — $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_4S)_2$. Goldglänzende braune Krystallschuppen (W.).

NH_2
$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[N.N.N′.N′-tetramethyl-phenylendiamin-(1.3)], 2.4-Bis-dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{16}H_{20}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem N.N.N′.N′-Tetramethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40) und p-Diazobenzolsulfonsäure (Pinnow, Wegner, *B.* **30**, 3116; Scharwin, Kaljanow, *B.* **41**, 2060). — Bordeauxrote Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O. F: 189° (P., W.). Löslich in Aceton, unlöslich in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln (P., W.). — Bei der reduktiven Spaltung entsteht 1-Amino-2.4-bis-dimethylamino-benzol (Bd. XIII, S. 295) (P., W.).

$N(CH_3)_2$
$HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$

Anilin - ⟨3 azo 4⟩ - phenylendiamin - (1.3), 2.4.3′ - Triamino - azobenzol $C_{12}H_{13}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2.4-Diamino-3′-acetamino-azobenzol (s. u.) mit 2%iger Salzsäure (Täuber, Walder, *B.* **30**, 2114). Bei 7-stdg. Kochen von 10 g Oxanilsäure-⟨3 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3) (s. u.) mit 200 g Wasser und 15 g konz. Schwefelsäure (Möhlau, Meyer, *B.* **30**, 2204). Über 2.4.3′-Triamino-azobenzol als Bestandteil des technischen Bismarckbrauns (Bd. XIII, S. 39) vgl.: Caro, Griess, *Z.* **1867**, 278; T., W., *B.* **30**, 2113; **33**, 2897; Mö., Mey., *B.* **30**, 2203. — Orangerote Tafeln (aus Wasser). Rote Krystalle (aus Benzol) mit $^1/_2$ C_6H_6. Letztere sind monoklin prismatisch (Fock, *B.* **30**, 2115; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 64). F: 143,5° (Mö., Mey.), 143—145° (T., W., *B.* **30**, 2114). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol und heißem Wasser, unlöslich in Petroläther (T., W., *B.* **30**, 2114). — Das salzsaure 2.4.3′-Triamino-azobenzol färbt ungebeizte Baumwolle fast gar nicht, tannierte Baumwolle gelblichbraun (T., W., *B.* **33**, 2899). — $C_{12}H_{13}N_5 + 2\,HCl + H_2O$. Dunkelrote Warzen. Löslich in Wasser (Mö., Mey.). — $C_{12}H_{13}N_5 + 2\,HCl + PtCl_4$. Braungelber Niederschlag (C., G.).

NH_2 NH_2
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

Acetanilid - ⟨3 azo 4⟩ - phenylendiamin - (1.3), 2.4 - Diamino-3′-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{15}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Acetyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 45) durch Diazotierung und Kupplung mit m-Phenylendiamin (Täuber, Walder, *B.* **30**, 2113). — Ziegelrote Blättchen (aus Benzol). F: 165°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in Alkohol und Phenol.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH$ NH_2
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

Oxanilsäure - ⟨3 azo 4⟩ - phenylendiamin - (1.3) $C_{14}H_{13}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* In die Lösung von 10 g [3-Amino-phenyl]-oxamidsäure (Bd. XIII, S. 47), 2,2 g Ätznatron und 4 g 96%igem Natriumnitrit in 200 ccm Wasser gießt man ein abgekühltes Gemisch aus 40 g Salzsäure (D: 1,19) und 150 g Wasser, fügt nach 15 Minuten zu der klaren Lösung 6 g m-Phenylendiamin, gelöst in 60 g Wasser, und fällt schließlich durch Natriumacetat (Möhlau, Meyer, *B.* **30**, 2204). — Prismen. Zersetzt sich bei 189°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — $AgC_{14}H_{12}O_3N_5 + 3H_2O$. Scharlachrote unlösliche Prismen.

$HO_2C \cdot CO \cdot NH$ NH_2
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

Acetanilid - ⟨3 azo 4⟩ - [N³- acetyl - phenylendiamin-(1.3)], 4-Amino-2.3′-bis-acetamino-azobenzol $C_{16}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Acetyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 45) durch Diazotierung und Kupplung mit N-Acetyl-m-phenylendiamin (Eiermann, *B.* **31**, 188). — Goldgelbe krystallinische Flocken. F: 229—230°. Löslich in Alkohol und Phenol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH$ $NH \cdot CO \cdot CH_3$
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

Acetanilid-⟨3 azo 4⟩-[N.N′-diacetyl-phenylendiamin - (1.3)], 2.4.3′ - Tris - acetamino - azobenzol $C_{18}H_{19}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Kochen von 1 g 2.4.3′-Triamino-azobenzol (s. o.) mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid (Möhlau, Meyer, *B.* **30**, 2205). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 264°. Schwer löslich in absol. Alkohol.

$CH_3 \cdot CO \cdot NH$ $NH \cdot CO \cdot CH_3$
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$

Anilin-⟨4 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3), 2.4.4′-Triamino-azobenzol $C_{12}H_{13}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit m-Phenylen-

NH_2
$H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$

diamin in salzsaurer Lösung und darauffolgende Reduktion des Produkts mit Schwefelnatrium (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 64434; *Frdl.* **3**, 742). — Braune Kryställchen. F: 212°; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Äther und Chloroform (A.-G. f. A., D. R. P. 64434). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 72395; *Frdl.* **3**, 743; KINZLBERGER & Co., D. R. P. 92753; *Frdl.* **4**, 695; vgl. *Schultz, Tab.* No. 239. — Hydrochlorid. Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe, die auf Zusatz von überschüssiger Säure in Rotgelb umschlägt (A.-G. f. A., D. R. P. 64434).

Benzol-1.3-bis-[⟨azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3)] $C_{18}H_{18}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gießt eine kalte wäßrige, mit 10 ccm starker Salzsäure versetzte Lösung von 9 g salzsaurem m-Phenylendiamin in ein stark gekühltes Gemisch aus 80 ccm rauchender Salzsäure, die man mit der 5-fachen Gewichtsmenge Eis versetzt hat, und 15 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser; nach 5 Minuten wird die entstandene hellgelbe Lösung allmählich in eine mit Eis gut gekühlte Lösung von 11 g m-Phenylendiamin und 200 g krystallisierter Soda in 3 l Wasser gegossen und der abfiltrierte und gewaschene Niederschlag $^1/_2$ Stde. mit schwacher Sodalösung gekocht; man löst ihn dann in warmer verd. Salzsäure, fällt die kalt filtrierte Lösung durch Ammoniak und behandelt den im Vakuum getrockneten Niederschlag mit Benzol (TÄUBER, WALDER, *B.* **30**, 2901). — Bildet den Hauptbestandteil des käuflichen Bismarckbrauns (Bd. XIII, S. 39) und wird aus der daraus abgeschiedenen Base durch Extraktion mit Benzol gewonnen (T., W., *B.* **30**, 2115; **33**, 2899). Krystallisiert aus Benzol mit $^2/_3$ Mol. Benzol in bräunlichgelben Krystallen, die bei 118° schmelzen; liefert beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Phenol und Benzol Krystalle mit 1 Mol. Phenol, die bei 136° schmelzen (T., W., *B.* **30**, 2115, 2901). — Das Hydrochlorid färbt ungebeizte Baumwolle braun, tannierte Baumwolle rötlichbraun an (T., W., *B.* **33**, 2899).

NH2 NH2
$H_2N\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{16}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-azobenzol (S. 307) durch Diazotierung und Kupplung mit m-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* **16**, 2033). — Braunrote Nadeln (aus Chloroform). F: 185°. Spurenweise löslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Chloroform, in kochendem Benzol, Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. — $C_{18}H_{16}N_6 + HCl$. Stahlgraue Nadeln. In siedendem Wasser sehr wenig löslich. — $C_{18}H_{16}N_6 + 2HCl$. Schwarzbraune amorphe Masse. Verliert beim Kochen mit Wasser 1 HCl. — $2C_{18}H_{16}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen.

NH2
$\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{16}O_3N_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Diazo-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2204) und salzsaurem m-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* **16**, 2035). — Kupferrote Nadeln. Äußerst wenig löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe. — $KC_{18}H_{15}O_3N_6S + 2H_2O$. Dunkelbraunrote Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

NH2
$HO_3S\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$

Anilin-⟨3 azo 2⟩-anilin-⟨5 azo 4⟩-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{18}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-2.3′-bis-acetamino-azobenzol (S. 386), kuppelt die Diazoverbindung mit m-Phenylendiamin und kocht das entstandene Produkt ca. 5 Stdn. mit 2%iger Salzsäure am Rückflußkühler (EIERMANN, *B.* **31**, 189). — Rote Krystalle (aus Benzol) mit $^2/_3$ Mol. Krystallbenzol. Färbt sich von 108° ab dunkler und schmilzt bei ca. 134°.

NH2 NH2 NH2
$\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$

4-Benzolazo-6-chlor-phenylendiamin-(1.3), 5-Chlor-2.4-diamino-azobenzol $C_{12}H_{11}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem 4-Chlor-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 53) (P. COHN, FISCHER, *M.* **21**, 276; MORGAN, *Soc.* **77**, 1206). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 151° (P. C., F.), 149° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser (P. C., F.). — Hydrochlorid. Schwarzgrüne Nadeln (aus Wasser) (M.).

NH2
$\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$
Cl

4-p-Toluolazo-6-chlor-phenylendiamin-(1.3), 5′-Chlor-2′.4′-diamino-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und salzsaurem 4-Chlor-phenylendiamin-(1.3) bei Gegenwart von Natriumacetat (P. COHN,

NH2
$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot NH_2$
Cl

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Fischer, *M.* **21**, 276). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer löslich in kaltem Wasser.

m-Xylol-⟨4 azo 4⟩-[6-chlor-phenylendiamin-(1.3)], 5′-Chlor-2′.4′-diamino-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem asymm. m-Xylidin und salzsaurem 4-Chlor-phenylendiamin-(1.3) bei Gegenwart von Natriumacetat (P. C., F., *M.* **21**, 275). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

$CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_2(NH_2)_2Cl$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.5-dichlor-phenylendiamin-(1.3)], 3.6-Dichlor-4′-nitro-2.4-diamino-azobenzol $C_{12}H_9O_2N_5Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in verd. Salzsäure und 2.5-Dichlor-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 54) in Gegenwart von Natriumacetat (Morgan, *Soc.* **81**, 1383). — Dunkelbraune Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 210° und 230°. Gibt mit konz. Schwefelsäure dunkelpurpurrote Färbung.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6HCl_2(NH_2)_2$

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[6-nitro-phenylendiamin-(1.3)], 4′-Brom-5-nitro-2.4-diamino-azobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 57) in Gegenwart von Natriumacetat (Morgan, Wootton, *Soc.* **87**, 940). — Gelbe, blau schillernde Prismen (aus Eisessig). F: 220—224°. Löslich in Alkohol und Benzol. Färbt konz. Schwefelsäure tiefrot.

$Br \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_2(NH_2)_2(NO_2)$

[Diphenyl-disulfonsäure-(3.3′)]-4.4′-bis-{⟨azo 4⟩-[6-nitro-phenylendiamin-(1.3)]} $C_{24}H_{20}O_{10}N_{10}S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von Benzidin-disulfonsäure-(3.3′) (Bd. XIV, S. 795) und Kupplung der Tetrazoverbindung mit 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 57) in essigsaurer Lösung; nach mehrstündigem Rühren versetzt man mit Sodalösung und verrührt weitere 24 Stdn. (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80973; *Frdl.* **4**, 855). — Natriumsalz. Dunkelrotbraunes, schwach grün glänzendes Pulver. Leicht löslich in Wasser (B. A. S. F.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (B. A. S. F.). Findet unter dem Namen Pyramin-orange R als Farbstoff Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 360).

$H_2N \cdot C_6H_2(NH_2)(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N:N \cdot C_6H_2(NH_2)(NO_2) \cdot NH_2$

Bisazoderivate des m-Phenylendiamins.

4-Benzolazo-2-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) $C_{19}H_{18}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chrysoidin (S. 383) und p-Toluol-diazoniumnitrat, neben sehr wenig 4-Benzolazo-6-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) (S. 389) (Griess, *B.* **16**, 2030). — Dunkelrote Nadeln. F: 214°. Löslich in 30 Tln. kaltem Chloroform. In Äther und Benzol viel schwerer löslich als 4-Benzolazo-6-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3).

NH_2; $N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; NH_2; $N:N \cdot C_6H_5$

2-Benzolazo-4-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) $C_{19}H_{18}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Benzolazo-6-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) (S. 389) bei der Kupplung von Benzoldiazoniumnitrat mit (*nicht näher beschriebenem*) *4-p-Toluolazo-phenylendiamin-(1.3)* (Griess, *B.* **16**, 2029). — Dunkelrote Nadeln. F: 192°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther, leicht in heißem Benzol, sehr leicht in Chloroform.

NH_2; $N:N \cdot C_6H_5$; NH_2; $N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

4.6-Bis-benzolazo-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{16}N_6$, Formel I. Zur Konstitution vgl. M. P. Schmidt, Hagenböcker, *B.* **54** [1921], 2201. — *B.* Bei 24-stdg. Stehen der alkoh. Lösung von äquimolekularen Mengen Benzoldiazoniumnitrat und Chrysoidin (S. 383)

I. $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(NH_2)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ II. $OC\langle N \ldots N \rangle CO$; $C_6H_5 \cdot N$ … $N \cdot C_6H_5$

(Griess, *B.* **16**, 2028). Beim 2-stdg. Kochen der Verbindung der Formel II (Syst. No. 4187) mit 20%iger alkoh. Kalilauge (Pierron, *A. ch.* [8] **15**, 271). — Dunkelrote Nadeln oder (bei langsamem Krystallisieren) längliche Blättchen (aus Chloroform). F: 250° (G.; P.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Benzol oder Chloroform, fast gar nicht in kaltem (G.). Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden durch Wasser zerlegt (G.). — Liefert bei der Einw. von Phosgen wieder die Verbindung der Formel II zurück (P.). — $C_{18}H_{16}N_6 + HCl$. Violettbraune amorphe Masse (G.). — $2C_{18}H_{16}N_6 + 2HCl + PtCl_4$. Violettbrauner amorpher Niederschlag (G.).

4.6-Bis-benzolazo-N.N'-dicyan-phenylendiamin-(1.3), [4.6-Bis-benzolazo-phenylen-(1.3)]-bis-cyanamid $C_{20}H_{14}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. m-Phenylen-bis-cyanamid (Bd. XIII, S. 50) in alkal. Lösung (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 268). — Ziemlich dunkelbraune Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 250° bis 252°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Essigester, Äther und Benzol. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in verd. Alkalien und Ammoniak mit orangebrauner Farbe.

4-Benzolazo-6-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) $C_{19}H_{18}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Benzolazo-2-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) (S. 388) bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumnitrat auf Chrysoidin (S. 383) (GRIESS, *B.* **16**, 2030). Neben 2-Benzolazo-4-p-toluolazo-phenylendiamin-(1.3) (S. 388) bei der Einw. von Benzoldiazoniumnitrat auf (nicht näher beschriebenes) 4-p-Toluolazo-phenylendiamin-(1.3) (G.). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 225°. Löslich in nahezu 200 Tln. kaltem Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Chloroform.

4-p-Toluolazo-6-β-naphthalinazo-phenylendiamin-(1.3) $C_{23}H_{20}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumnitrat auf 4-β-Naphthalinazo-phenylendiamin-(1.3) (S. 385) (G., *B.* **16**, 2031). — Kupferrote Blättchen. Sehr leicht löslich in Chloroform; wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt.

4-Benzolazo-6-[3-carboxy-benzolazo]-phenylendiamin-(1.3) $C_{19}H_{16}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) (Syst. No. 2201) und Chrysoidin (S. 383) (GRIESS, *B.* **16**, 2032). — Braunroter, kaum krystallinischer Niederschlag. Kaum löslich in neutralen Lösungsmitteln.

4-Benzolazo-6-[4-sulfo-benzolazo]-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{16}O_3N_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und salzsaurem Chrysoidin (S. 383) (GRIESS, *B.* **16**, 2032). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchloridlösung auf 2.4-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 386) in alkal. Lösung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 22714; *Frdl.* **1**, 453). — Dunkelbraune Krystallkörner. Verkohlt beim Erhitzen (G.). Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (G.). — $KC_{18}H_{15}O_3N_6S$. Rotbraune Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (G.).

4.6-Bis-[3-amino-benzolazo]-phenylendiamin-(1.3) $C_{18}H_{18}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2 Mol.-Gew. N-Acetyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 45) und fügt 1 Mol.-Gew. m-Phenylendiamin und überschüssige Soda hinzu; das Reaktionsprodukt wird 5 Stdn. mit 2%iger Salzsäure gekocht (EIERMANN, *B.* **31**, 190). — Rötlichgelbe Krystalle mit 1 Mol. Krystallbenzol (aus Benzol + Petroläther oder aus Benzol + Phenol). Sintert unter Dunkelfärbung bei 60° und schmilzt bei 116—118°.

2. Azoderivate der Diamine $C_7H_{10}N_2$.

1. *Azoderivate des 2.4-Diamino-toluols (asymm. m-Toluylendiamins)* $C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 124).

3-Benzolazo-5-chlor-2.4-diamino-toluol, 5-Chlor-2.6-diamino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquivalenten Mengen Benzoldiazoniumchlorid und 5-Chlor-2.4-diamino-toluol (Bd. XIII, S. 140) in verdünnter salzsaurer Lösung beim Hinzufügen von überschüssigem Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **81**, 96). — Bräunlichrote Platten (aus Alkohol). F: 147°. Gibt mit konz. Schwefelsäure tief gelblichbraune Färbung, wird durch längeres Kochen mit alkoh. Salzsäure nicht zersetzt. — Das Acetylderivat krystallisiert in rotbraunen Prismen (aus Alkohol) und schmilzt bei 225°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3-Benzolazo-5-chlor-2.4-bis-benzamino-toluol, 5-Chlor-2.6-bis-benzamino-3-methyl-azobenzol $C_{27}H_{21}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2.6-diamino-3-methyl-azobenzol durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (M., *Soc.* **81**, 96). — Bräunlichrote Platten (aus Alkohol). F: 236—237°.

3-p-Toluolazo-5-chlor-2.4-diamino-toluol, Toluol-⟨4 azo 3⟩-[5-chlor-2.4-diamino-toluol], 5-Chlor-2.6-diamino-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{15}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und 5-Chlor-2.4-diamino-toluol in verdünnter salzsaurer Lösung beim Hinzufügen von überschüssigem Natriumacetat (M., *Soc.* **81**, 96). — Dunkelbraune Platten (aus Alkohol). F: 152°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[5-brom-2-amino-4-dimethylamino-toluol], 5-Brom-4′-nitro-2-amino-6-dimethylamino-3-methyl-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-2-amino-4-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 140) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **89**, 1058). — Rotbraune Blätter (aus Benzol). F: 162° (Zers.).

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[5-nitro-2.4-diamino-toluol], 4′-Brom-5-nitro-2.6-diamino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 5-Nitro-2.4-diamino-toluol (Bd. XIII, S. 141) in Eisessig (MORGAN, WOOTTON, *Soc.* **87**, 940). — Krystalle (aus Eisessig). F: 207—208°.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[5-nitro-2.4-diamino-toluol], 5.4′-Dinitro-2.6-diamino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{12}O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 5-Nitro-2.4-diamino-toluol in alkoh. Lösung (M., W., *Soc.* **87**, 940). — Hellrotes Pulver (aus Pyridin). Zersetzt sich bei 283°.

5-Benzolazo-2.4-diamino-toluol, 4.6-Diamino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{14}N_4$, Formel I. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* **38**, 1814; vgl. STEBBINS, *B.* **13**, 717). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol), Blättchen oder Nadeln (aus siedendem Xylol). F: 161° (U., A.). Schwer löslich in

I.   II.

Wasser, leicht in Alkohol (ST.). — Gibt beim Erhitzen mit β-Naphthol das Amino-methyl-ang.-naphthophenazin der Formel II (Syst. No. 3722); analog verläuft die Reaktion mit 2.3- und 2.7-Dioxy-naphthalin (U., A., *B.* **38**, 1814). — $C_{13}H_{14}N_4 + HCl$. Orangerote Nadeln. In jedem Verhältnis in Wasser und Alkohol löslich; bildet mit Metallchloriden Doppelsalze (ST.).

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2.4-diamino-toluol], 4′-Brom-4.6-diamino-3-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 2.4-Diamino-toluol in verdünnter salzsaurer Lösung durch Ammoniak (MORGAN, *Soc.* **81**, 1384). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 179—180°. — Hydrochlorid. Rot. Beständig.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2.4-bis-dimethylamino-toluol], 4′-Nitro-4.6-bis-dimethylamino-3-methyl-azobenzol $C_{17}H_{21}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 2.4-Bis-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 130) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (M., *Soc.* **81**, 656). — Dunkelgrüne Blättchen (aus Essigester). F: 126—127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind purpurrot. Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe.

5-Benzolazo-2.4-bis-acetamino-toluol, 4.6-Bis-acetamino-3-methyl-azobenzol $C_{17}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Diamino-3-methyl-azobenzol durch Acetylierung (M., *Soc.* **81**, 94). — Orangefarbene Prismen. F: 216—217°.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I. S. 10—11, § 12a.

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2.4-bis-acetamino-toluol], 4′-Brom-4.6-bis-acetamino-3-methyl-azobenzol $C_{17}H_{17}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Brom-4.6-diamino-3-methyl-azobenzol (S. 390) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (M., *Soc.* **81**, 1384). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 228°.

CH3
Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH·CO·CH3
NH·CO·CH3

[4-Brom-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2.4-bis-benzamino-toluol], 4′-Brom-4.6-bis-benzamino-3-methyl-azobenzol $C_{27}H_{21}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Brom-4.6-diamino-3-methyl-azobenzol (S. 390) durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (M., *Soc.* **81**, 1384). — Schlecht ausgebildete Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250°.

CH3
Br·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH·CO·C6H5
NH·CO·C6H5

α-[6-(4-Nitro-benzolazo)-3-amino-4-methyl-anilino]-isobuttersäure-nitril $C_{17}H_{18}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-[3-Amino-4-methyl-anilino]-isobuttersäure-nitril (Bd. XIII, S. 138) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* **39**, 1003). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{17}H_{17}O_4N_5$ (B., G.).

CH3
O2N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH2
NH·C(CH3)2·CN

5-m-Toluolazo-2.4-diamino-toluol, 4.6-Diamino-3.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von diazotiertem m-Toluidin mit 2.4-Diamino-toluol (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **68**, 307). — Kirschrote bis braunrote Krystalle (aus Essigester durch Petroläther).

CH3 CH3
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH2
NH2

5-p-Toluolazo-2.4-diamino-toluol, 4.6-Diamino-3.4′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht aus p-Toluoldiazoniumnitrat und 2.4-Diamino-toluol; man zerlegt das Nitrat durch Ammoniak (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 218). — Orangegelbe Nadeln. F: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{16}N_4 + HCl$. Rote Nadeln. — $2C_{14}H_{16}N_4 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°).

CH3
CH3·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH2
NH2

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 5⟩-[2-amino-4-dimethylamino-toluol], 4-Amino-6-dimethylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{15}H_{18}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 16 g 2-Amino-4-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 130) unter guter Kühlung mit einer aus 20,8 g sulfanilsaurem Natrium, 7,3 g reinem Natriumnitrit, 31 ccm offizineller Salzsäure und 150 ccm Wasser dargestellten Diazolösung, gibt 18 g Natriumhydroxyd hinzu und fällt durch 96 ccm Eisessig das Acetat (PINNOW, MATCOVICH, *B.* **31**, 2514). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.5-Diamino-4-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 302). — Acetat $C_{15}H_{18}O_3N_4S + C_2H_4O_2$.

CH3
HO3S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH2
N(CH3)2

[N-p-Toluolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 5⟩-[2.4-diamino-toluol], 4.6-Diamino-4′-p-toluolsulfamino-3-methyl-azobenzol $C_{20}H_{21}O_2N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man N-p-Toluolsulfonyl-4-diazo-anilin (Syst. No. 2203) mit 2.4-Diamino-toluol in Pyridin umsetzt, das Lösungsmittel verdampft und den Rückstand mit Salzsäure behandelt (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 1305). — Hydrochlorid $C_{20}H_{21}O_2N_5S + HCl$. Blauschwarze Krystalle.

CH3
CH3·C6H4·SO2·NH·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH2
NH2

Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 5⟩-[2.4-diamino-toluol] $C_{19}H_{18}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und 2.4-Diamino-toluol (GRIESS, *B.* **16**, 2035). — Hellbraune Nadeln.

CH3
⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH2
NH2

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 5⟩-[2.4-diamino-toluol] $C_{19}H_{18}O_3N_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4′-Diazo-azobenzol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2204) und 2.4-Diamino-toluol (GRIESS, *B.* **16**, 2036). — Rotbraune Nadeln.

CH3
HO3S·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·N:N·⟨ ⟩·NH2
NH2

2. ***Azoderivat des 3.4-Diamino-toluols (asymm. o-Toluylendiamins)*** $C_7H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 148).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[3-amino-4-dimethylamino-toluol], **4-Amino-5-dimethylamino-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4')** $C_{15}H_{18}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 154) und p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) (PINNOW, MATCOVICH, *B.* **31**, 2522). — Acetat $C_{15}H_{18}O_3N_4S + C_2H_4O_2$. Würfelförmige Kryställchen (aus Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Eisessig, kaum in Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.5-Diamino-4-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 302).

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)\cdot N(CH_3)_2$

3. ***Azoderivate des 3.5-Diamino-toluols (symm. m-Toluylendiamins)*** $C_7H_{10}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 164).

2-Benzolazo-6-chlor-3.5-diamino-toluol, 3-Chlor-4.6-diamino-2-methyl-azobenzol $C_{13}H_{13}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 2-Chlor-3.5-diamino-toluol (Bd. XIII, S. 164) in verd. Salzsäure beim Hinzufügen von überschüssigem Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **81**, 97). — Orangerote Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 134°. Liefert mit konz. Schwefelsäure eine tief bräunlichrote Färbung. Wird durch Kochen mit alkoh. Salzsäure nicht zersetzt.

$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H(CH_3)(Cl)(NH_2)_2$

2-Benzolazo-6-chlor-3.5-bis-acetamino-toluol, 3-Chlor-4.6-bis-acetamino-2-methyl-azobenzol $C_{17}H_{17}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-4.6-diamino-2-methyl-azobenzol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (M., *Soc.* **81**, 98). — Orangefarbene Nadeln. F: 251°. Leicht löslich in Benzol und Essigsäure, schwer in Alkohol.

$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H(CH_3)(Cl)(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$

2-Benzolazo-6-chlor-3.5-bis-benzamino-toluol, 3-Chlor-4.6-bis-benzamino-2-methyl-azobenzol $C_{27}H_{21}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-4.6-diamino-2-methyl-azobenzol durch Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN (M., *Soc.* **81**, 98). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). F: 233°.

$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H(CH_3)(Cl)(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$

3. Azoderivate der Diamine $C_8H_{12}N_2$.

1. ***Azoderivate des 3.5-Diamino-o-xylols*** $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 178).

4-Benzolazo-3.5-diamino-o-xylol, 2.6-Diamino-3.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 4.6-Diamino-2.3-dimethyl-azobenzol bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3.5-Diamino-o-xylol bei Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 645). — Hellrote Blättchen (aus Alkohol). F: 171—172°. Schwer löslich in Säuren. Besitzt äußerst schwache Farbkraft.

$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H(NH_2)_2(CH_3)_2$

6-Benzolazo-3.5-diamino-o-xylol, 4.6-Diamino-2.3-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 3.5-Diamino-o-xylol, in Wasser gelöst, mit Natriumacetat und fügt bei 0° eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid hinzu (N., TH., *B.* **35**, 645). — Scharlachrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. Färbt tannierte Baumwolle und Seide hellgelb.

$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H(CH_3)_2(NH_2)_2$

2. ***Azoderivat des 2.4-Diamino-m-xylols*** $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 181).

5-Benzolazo-2.4-diamino-m-xylol, 2.4-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als solches sind zwei offenbar verschiedene Verbindungen beschrieben worden.

$C_6H_5\cdot N{:}N\cdot C_6H(NH_2)_2(CH_3)_2$

a) Präparat von Noelting, Thesmar. *B.* Man löst 2.4-Diamino-m-xylol in Wasser, versetzt mit Natriumacetat und gießt zu der erkalteten Lösung bei 0° eine Benzoldiazoniumchloridlösung (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 646). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 97,5—98°.

b) Präparat von Morgan. *B.* Man gibt eine Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer eiskalten salzsauren Lösung von 2.4-Diamino-m-xylol und fügt Natriumacetat hinzu (MORGAN, *Soc.* **81**, 94). — Gelbbraune Nadeln (aus Methylalkohol). F: 208—209°. Liefert beim Erwärmen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ein oberhalb 260° schmelzendes Diacetylderivat $C_{18}H_{20}O_2N_4$.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3. ***Azoderivate des 4.6-Diamino-m-xylols*** $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 183).

5-Benzolazo-4.6-diamino-m-xylol, 2.6-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 4.6-Diamino-m-xylol in Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **81**, 94; NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 646). — Dunkelrote Platten. F: 182—183° (M.). Schwer löslich in Alkohol und Säuren (N., TH.). Wird durch Kochen mit alkoh. Salzsäure nicht zersetzt (M.). Gibt mit konz. Schwefelsäure dunkelorangerote Färbung (M.). Besitzt keinen Farbstoffcharakter (N., TH.).

$H_2N\ CH_3$
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6$
$H_2N\ CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4-amino-6-methylamino-m-xylol], 4′-Nitro-2-amino-6-methylamino-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{15}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-6-methylamino-m-xylol und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) bei Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 368). — $C_{15}H_{17}O_2N_5 + HCl$. Rotbraune Krystalle. F: 199—202°. In konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe löslich.

$H_2N\ CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6$
$CH_3\cdot HN\ CH_3$

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[4.6-bis-methylamino-m-xylol], 4′-Nitro-2.6-bis-methylamino-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Bis-methylamino-m-xylol und diazotiertem 4-Nitro-anilin in Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, CLAYTON, *Soc.* **89**, 1057). — Dunkelrote Nadeln oder hellrotes Pulver (aus Benzol). F: 218°. In konz. Schwefelsäure rötlichorangefarben löslich.

$CH_3\cdot HN\ CH_3$
$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6$
$CH_3\cdot HN\ CH_3$

5-Benzolazo-4.6-bis-acetamino-m-xylol, 2.6-Bis-acetamino-3.5-dimethyl-azobenzol $C_{18}H_{20}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.6-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol durch Essigsäureanhydrid (MORGAN, *Soc.* **81**, 95). — Bräunlichrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°.

$CH_3\cdot CO\cdot HN\ CH_3$
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6$
$CH_3\cdot CO\cdot HN\ CH_3$

5-p-Toluolazo-4.6-diamino-m-xylol, 2.6-Diamino-3.5.4′-trimethyl-azobenzol $C_{15}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem p-Toluidin und 4.6-Diamino-m-xylol in Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **81**, 95). — Dunkelrote Platten (aus Benzol oder Alkohol). F: 165—166°.

$H_2N\ CH_3$
$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6$
$H_2N\ CH_3$

4. ***Azoderivat des 2.6-Diamino-p-xylols*** $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_2(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 188).

3-Benzolazo-2.6-diamino-p-xylol, 4.6-Diamino-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 2.6-Diamino-p-xylol in Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 647). — Orangefarbene Nadeln. F: 90—91°.

CH_3
$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6\cdot NH_2$
$H_2N\ CH_3$

b) Azoderivate der Diamine $C_nH_{2n-10}N_2$.

Azoderivate der Diamine $C_{10}H_{10}N_2$.

1. ***Azoderivat des 1.4-Diamino-naphthalins (Naphthylendiamins-(1.4))*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_6(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 201).

[N-Benzoyl-naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[N⁴-benzoyl-naphthylendiamin-(1.4)], 1′-Amino-4.4′-bis-benzamino-[1.2′-azonaphthalin] $C_{34}H_{25}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man vermischt die alkoh. Lösungen von N-Benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 202) und 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) und versetzt mit wäßr. Natriumacetatlösung (MORGAN, WOOTTON, *Soc.* **91**, 1322). — Roter Niederschlag. Zersetzt sich bei 148—150°. Schwer löslich in organischen Mitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in Eisessig tritt Blaufärbung auf. Essigsäureanhydrid erzeugt eine Verbindung vom Schmelzpunkt 248°.

$NH\cdot CO\cdot C_6H_5$
NH_2
$N:N$
$NH\cdot CO\cdot C_6H_5$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. ***Azoderivate des 1.8-Diamino-naphthalins (Naphthylendiamins-(1.8))*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_6(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 205).

4-α-Naphthalinazo-naphthylendiamin-(1.8), Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-naphthylendiamin-(1.8), 4.5-Diamino-[1.1'-azo-naphthalin] $C_{20}H_{16}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthalin-diazoniumnitrat-(1) (Syst. No. 2196) und Naphthylendiamin-(1.8); man übersättigt mit Ammoniak (STEBBINS, *B.* **13**, 717). — Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Die Salze sind braun. — $C_{20}H_{16}N_4 + HCl$. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-naphthylendiamin-(1.8) $C_{16}H_{15}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotiertes p-Nitranilin mit Naphthylendiamin-(1.8) und reduziert darauf mit Natriumsulfid in Alkohol (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 84657; *Frdl.* **4**, 1022). — Braun. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — Sulfat. In kaltem Alkohol unlöslich.

3. ***Azoderivat des 2.7-Diamino-naphthalins (Naphthylendiamins-(2.7))*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_6(NH_2)_2$ (Bd. XIII, S. 208).

1-Benzolazo-N.N'-diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) $C_{28}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(2.7) (Bd. XIII, S. 208) und Benzoldiazoniumchlorid (CLAUSIUS, *B.* **23**, 528). — Bräunliche Nädelchen (aus Alkohol).

c) Azoderivate eines Diamins $C_nH_{2n-18}N_2$.

4-Benzolazo-1.3-diamino-2-phenyl-naphthalin, 4-Benzolazo-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3) $C_{22}H_{18}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 1.3-Diamino-2-phenyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 271) in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (LEES, THORPE, *Soc.* **91**, 1290). — Rote Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 210° (Zers.). — $C_{22}H_{18}N_4 + HCl$. Orangegelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1.3-diamino-2-phenyl-naphthalin], [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)] $C_{22}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit 1.3-Diamino-2-phenyl-naphthalin in Salzsäure (L., TH., *Soc.* **91**, 1291). — Metallisch grünglänzende, rote Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 210—211°. — $C_{22}H_{17}O_2N_5 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus heißer verd. Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt.

4-Benzolazo-1.3-bis-methylamino-2-phenyl-naphthalin, 4-Benzolazo-N.N'-dimethyl-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3) $C_{24}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus einer mit Natriumacetat versetzten Benzoldiazoniumchloridlösung und einer Lösung der α-Form des 1.3-Bis-methylamino-2-phenyl-naphthalins (Bd. XIII, S. 271) in Salzsäure (L., TH., *Soc.* **91**, 1301). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1.3-bis-methylamino-2-phenyl-naphthalin], [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N.N'-dimethyl-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)] $C_{24}H_{21}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt 1,5 g der α-Form des 1.3-Bis-methylamino-2-phenyl-naphthalins, in Salzsäure gelöst, zur Lösung des 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorids-(1) (aus 0,9 g 4-Nitro-anilin), welche überschüssiges Natriumacetat enthält (L., TH., *Soc.* **91**, 1301). — Metallisch grün glänzende, rote Nadeln (aus Benzol + wenig Alkohol). F: 180°. — Hydrochlorid. Tiefgelbe Nadeln.

4-Benzolazo-3-amino-1-acetamino-2-phenyl-naphthalin, 4-Benzolazo-N[1]-acetyl-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3) $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Benzolazo-1.3-diamino-2-phenyl-naphthalin (s. o.) und Acetylchlorid (L., TH., *Soc.* **91**, 1290). — Grün schimmernde, rote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200°.

4-Benzolazo-1-amino-3-acetamino-2-phenyl-naphthalin, 4-Benzolazo-N³-acetyl-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3) $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen einer mit Natriumacetat versetzten Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer Lösung von 1-Amino-3-acetamino-2-phenyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 271) in verd. Salzsäure (L., TH., *Soc.* **91**, 1295). — Rote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 251°. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol. — Hydrochlorid. Rote Nadeln (aus konz. Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[1-amino-3-acetamino-2-phenyl-naphthalin], [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[N³-acetyl-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)] $C_{24}H_{19}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man mischt die Lösung von 1 g 1-Amino-3-acetamino-2-phenyl-naphthalin in verd. Salzsäure mit einer Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (aus 0,5 g 4-Nitro-anilin), die mit überschüssigem Natriumacetat versetzt ist (L., TH., *Soc.* **91**, 1296). — Dunkelrote Nadeln mit grünem Schimmer (aus Benzol + Alkohol). F: 247°. — Hydrochlorid. Tiefrote Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

4-α-Naphthalinazo-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3), Naphthalin-⟨1 azo 4⟩-2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3), 2.4-Diamino-3-phenyl-[1.1′-azonaphthalin] $C_{26}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem α-Naphthylamin und 1.3-Diamino-2-phenyl-naphthalin in verd. Salzsäure (L., TH., *Soc.* **91**, 1291). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 218°. — Hydrochlorid. Braune Nadeln (aus Salzsäure).

[3-Amino-2-phenyl-naphthalin]-⟨1 azo 4⟩-[1.3-diamino-2-phenyl-naphthalin], [3-Phenyl-naphthylamin-(2)]-⟨4 azo 4⟩-[2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)] 3.2′.4′-Triamino-2.3′-diphenyl-[1.1′-azonaphthalin] $C_{32}H_{25}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Acetylderivat (s. u.) beim Kochen mit 15%iger Natronlauge (L., TH., *Soc.* **91**, 1295). — Tiefrote Prismen mit grünem Metallglanz (aus Benzol). F: 231°. — $C_{32}H_{25}N_5 + 2\,HCl$. Rote Nadeln (aus konz. Salzsäure). Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

[3-Acetamino-2-phenyl-naphthalin]-⟨1 azo 4⟩-[1.3-diamino-2-phenyl-naphthalin], [N-Acetyl-3-phenyl-naphthylamin-(2)]-⟨4 azo 4⟩-[2-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)], 2′.4′-Diamino-3-acetamino-2.3′-diphenyl-[1.1′-azonaphthalin] $C_{34}H_{27}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Zusatz von diazotiertem 1-Amino-3-acetamino-2-phenyl-naphthalin in verd. Salzsäure zu 1.3-Diamino-2-phenyl-naphthalin in verd. Salzsäure (L., TH., *Soc.* **91**, 1294). — Ziegelrote Prismen mit grünem Reflex (aus Benzol + Alkohol). F: 269°. — $C_{34}H_{27}ON_5 + HCl$. Ziegelrote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220°. Unlöslich in Wasser.

3. Azoderivate eines Tetraamins.

5-Benzolazo-4.4′-diamino-2.2′-bis-dimethylamino-diphenyl, 5-Benzolazo-2.2′-bis-dimethylamino-benzidin $C_{22}H_{26}N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. 4.4′-Diamino-2.2′-bis-dimethylamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 339) bei Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2944). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 220—221°. Schwer löslich in Alkohol.

5.5′-Bis-benzolazo-4.4′-diamino-2.2′-bis-dimethylamino-diphenyl, 5.5′-Bis-benzolazo-2.2′-bis-dimethylamino-benzidin $C_{28}H_{30}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. 4.4′-Diamino-2.2′-bis-dimethylamino-diphenyl bei Gegenwart von Natriumacetat (N., F., *B.* **30**, 2945). — Ähnelt in Aussehen und Eigenschaften der vorangehenden Verbindung. — $C_{28}H_{30}N_8 + 4\,HCl + PtCl_4$. Rotbraune Kryställchen. Wenig löslich in Wasser.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Q. Azoderivate der Oxy-amine, Oxy-amino-azo-Verbindungen.

1. Derivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Derivate des Oxy-benzols (Phenols) $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2-acetamino-phenol], 3′-Nitro-4-oxy-3-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (Syst. No. 2193) und 2-Acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 370), gelöst in Natronlauge (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1325). — Ockerfarbene Schuppen (aus Alkohol). F: 251—252° (Zers.). Löslich in Alkalien. Löst sich orangefarben in konz. Schwefelsäure.

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot OH$

5-Benzolazo-2-amino-phenol-methyläther, 5-Benzolazo-2-amino-anisol, Benzol-azo-o-anisidin, 3-Methoxy-4-amino-azobenzol $C_{13}H_{13}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzol-diazoniumchlorid und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4096). — Rotbraune Tafeln (aus Toluol). F: 110,5—111,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (J., H.). — Läßt sich durch Diazotieren und Erwärmen der Diazolösung mit Kaliumkupfercyanürlösung auf 60—70° in 3-Methoxy-4-cyan-azobenzol (S. 245) überführen (FINGER, WILNER, *J. pr.* [2] **79**, 452). Bildet mit Säuren violettrote Salze (J., H.).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$

5-Benzolazo-2-amino-phenol-äthyläther, 5-Benzolazo-2-amino-phenetol, Benzol-azo-o-phenetidin, 3-Äthoxy-4-amino-azobenzol $C_{14}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzol-diazoniumchlorid und o-Phenetidin bei Gegenwart von Natriumacetat (JACOBSON, HÖNIGSBERGER, *B.* **36**, 4097). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 109—110,5°. Löslich in ca. 100 Tln. Ligroin. — Zerfällt durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung in Alkohol in Anilin und 2.5-Diamino-phenetol (isoliert als 2.5-Bis-benzamino-phenetol, Bd. XIII, S. 555).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$

[4-Benzolazo-2-äthoxy-phenyl]-harnstoff, 3-Äthoxy-4-ureido-azobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Äthoxy-4-cyanamino-azobenzol (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PIERRON, *C. r.* **143**, 343; *Bl.* [3] **35**, 1121; *A. ch.* [8] **15**, 255). — Hellgelbe Nadeln. F: 206°.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

[4-Benzolazo-2-äthoxy-phenyl]-cyanamid, 3-Äthoxy-4-cyanamino-azobenzol $C_{15}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2-Äthoxy-phenyl]-cyanamid (Bd. XIII, S. 377) und Benzol-diazoniumchlorid in alkal. Lösung (PIERRON, *C. r.* **143**, 343; *Bl.* [3] **35**, 1120; *A. ch.* [8] **15**, 225, 255). — Orangegelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 120°.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CN$

m-Xylol-⟨4 azo 3⟩ oder ⟨4 azo 5⟩-[4.6-dinitro-2-amino-phenol], 4′.6′- oder 2′.6′-Dinitro-3′-oxy-2′ oder 4′-amino-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{13}O_5N_5$, Formel I oder II. *B.* Durch Vermischen von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) mit einer alkal. Lösung

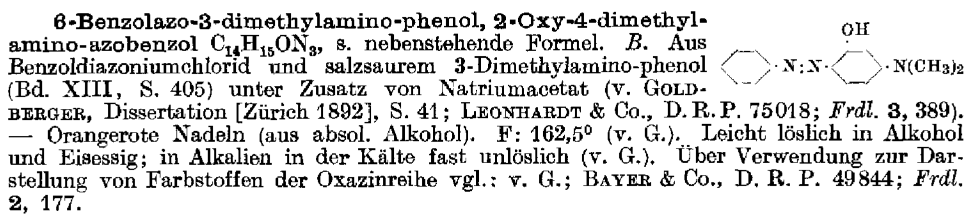


von 4.6-Dinitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 394) (STEBBINS, *Am. Soc.* **2**, 242). — Braunrotes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨3 azo 4⟩-[3-benzolsulfamino-phenol], 4-Oxy-2.3′-bis-benzolsulfamino-azobenzol $C_{24}H_{20}O_5N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei N-Benzolsulfonyl-anilin-diazoniumchlorid-(3), Syst. No. 2203.

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot HN \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.



6-Benzolazo-3-dimethylamino-phenol, 2-Oxy-4-dimethylamino-azobenzol $C_{14}H_{15}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) unter Zusatz von Natriumacetat (v. GOLDBERGER, Dissertation [Zürich 1892], S. 41; LEONHARDT & Co., D. R. P. 75018; *Frdl.* **3**, 389). — Orangerote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 162,5° (v. G.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; in Alkalien in der Kälte fast unlöslich (v. G.). Über Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Oxazinreihe vgl.: v. G.; BAYER & Co., D. R. P. 49844; *Frdl.* **2**, 177.

6-Benzolazo-3-äthylbenzylamino-phenol, 2-Oxy-4-äthylbenzylamino-azobenzol $C_{21}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 3-Äthylbenzylamino-phenol (Bd. XIII, S. 413) in schwach salzsaurer Lösung (BÜLOW, SPROESSER, *B.* **41**, 1686). — Weinrote Krystalle mit bläulichem Flächenschimmer (aus Alkohol). F: 117°. Orangegelb löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Ligroin und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser, Alkalien und Essigsäure. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Mineralsäuren rot. Konzentrierte Schwefelsäure löst rotorange; beim Verdünnen wird die Farbe gelber. Liefert in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 4.6-Bis-benzolazo-3-äthylbenzylamino-phenol (S. 398).

6-Benzolazo-3-äthylbenzylamino-phenol-äthyläther, 6-Benzolazo-3-äthylbenzylamino-phenetol, 2-Äthoxy-4-äthylbenzylamino-azobenzol $C_{23}H_{25}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 3-Äthylbenzylamino-phenol-äthyläther (Bd. XIII, S. 414) in salzsaurer Lösung (B., SP., *B.* **41**, 1688). — Orangerote Blätter (aus Alkohol). F: 103,5°. Leicht löslich mit Orangefarbe in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Mineralsäuren rot.

[4-Benzolazo-3-äthoxy-phenyl]-cyanamid, 2-Äthoxy-4-cyanamino-azobenzol $C_{15}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit [3-Äthoxy-phenyl]-cyanamid (Bd. XIII, S. 418) in alkal. Lösung (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 225, 256). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 81—82°. Löslich in Alkohol, weniger in Benzol, schwer löslich in Petroläther, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser; in Alkalien mit hellgelber Farbe löslich.

6-o-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol, 2'-Oxy-4'-dimethylamino-2-methyl-azobenzol $C_{15}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man tropft eine o-Toluoldiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 2,21 g o-Toluidin, in eine gekühlte Lösung von 5 g 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) in 200 ccm Wasser und etwas Salzsäure und stumpft die freie Salzsäure durch Natriumacetatlösung ab (BÜLOW, WOLFS, *B.* **31**, 492). — Dunkelrote Krystalle (aus Alkohol). F: 125—127°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

6-p-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol, 2'-Oxy-4'-dimethylamino-4-methyl-azobenzol $C_{15}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit 3-Dimethylamino-phenol bei Gegenwart von Natriumacetat (B., W., *B.* **31**, 493). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

6-p-Toluolazo-3-äthylbenzylamino-phenol, 2'-Oxy-4'-äthylbenzylamino-4-methyl-azobenzol $C_{22}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Toluoldiazoniumchlorid mit 3-Äthylbenzylamino-phenol (Bd. XIII, S. 413) in schwach salzsaurer Lösung (BÜLOW, SPROESSER, *B.* **41**, 1687). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 110°. Orangefarben löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin, Eisessig, Schwefelkohlenstoff.

m-Xylol-⟨4 azo 6⟩-[3-dimethylamino-phenol], 2'-Oxy-4'-dimethylamino-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von m-Xyloldiazoniumchlorid-(4) mit 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, WOLFS, *B.* **31**, 494). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 166° bis 168°. Wenig löslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. In konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe löslich.

6-α-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt eine α-Naphthalindiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 10,51 g α-Naphthylamin, bei 0° zu einer Lösung von 10 g 3-Dimethylamino-phenol, gelöst in verd. Salzsäure, und stumpft die freie Salzsäure durch Natriumacetatlösung ab (BÜLOW, WOLFS, *B.* 31, 2777). — Violettrote Krystalle (aus Alkohol). F: 176°; löslich in heißem Alkohol, kaltem Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (B., W.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (B., W.). — Über Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Oxazinreihe vgl. Ges. f. Chem. Ind., D. R. P. 47375; *Frdl.* 2, 176.

OH; N:N·; ·N(CH₃)₂

6-α-Naphthalinazo-3-äthylbenzylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von α-Naphthalindiazoniumchlorid mit 3-Äthylbenzylamino-phenol (Bd. XIII, S. 413) in schwach saurer Lösung (BÜLOW, SPROESSER, *B.* 41, 1687). — Schwarzgrüne Krystalle, die beim Verreiben carminrot werden (aus absol. Alkohol). F: 110°. Sublimiert beim Erhitzen. Löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff mit orangeroter Farbe. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Mineralsäure rot. Konzentrierte Schwefelsäure löst violett.

OH; ·N:N·; ·N(C₂H₅)·CH₂·C₆H₅

6-β-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der des 6-α-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenols (s. o.) (BÜLOW, WOLFS, *B.* 31, 2778). — Braunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 196°. Löslich in heißem Alkohol, kaltem Äther, Eisessig, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

OH; ·N:N·; ·N(CH₃)₂

[Naphthol-(2)]-⟨1 azo 6⟩-[3-amino-phenol-methyläther], [3-Amino-anisol]-⟨6 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{17}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [5-Nitro-anisol]-⟨2azo1⟩-naphthol-(2) (S. 170) mit Schwefelammonium (MELDOLA, EYRE, *Chem. N.* 83, 286). — Bronzeglänzende Schuppen. Schmilzt oberhalb 300°. Die bordeauxrote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure orange. In heißer verdünnter Salzsäure mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe löslich.

OH; O·CH₃; ·N:N·; ·NH₂

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 6⟩-[3-äthylbenzylamino-phenol], 2-Oxy-4-äthylbenzylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{21}H_{21}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure mit 3-Äthylbenzylamino-phenol (Bd. XIII, S. 413) in saurer Lösung (BÜLOW, SPROESSER, *B.* 41, 1689). — Weinrote Krystalle. Schmilzt unscharf bei ca. 230°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Wasser, schwer löslich in Aceton, sonst unlöslich. — $NaC_{21}H_{20}O_4N_3S + 2H_2O$. Bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 258—268° unter teilweiser Verkohlung.

OH; HO₃S·; ·N:N·; ·N(C₂H₅)·CH₂·C₆H₅

4.6-Bis-benzolazo-3-dimethylamino-phenol $C_{20}H_{19}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt eine Benzoldiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 1,4 g Anilin, bei 0° zu einer Lösung von 3 g 6-Benzolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) und 10 ccm 10%iger Kalilauge in 150 ccm Alkohol und fällt nach mehrstündigem Rühren mit Essigsäure; man kocht den abfiltrierten Niederschlag anhaltend mit viel Alkohol aus und läßt aus der alkoh. Lösung in der Kälte auskrystallisieren (BÜLOW, WOLFS, *B.* 31, 490). — Schwarzbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Kühlung grün und dann gelbbraun.

OH; C₆H₅·N:N·; ·N(CH₃)₂; N:N·C₆H₅

4.6-Bis-benzolazo-3-äthylbenzylamino-phenol $C_{27}H_{25}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man fügt zu einer alkoh. Lösung von 6-Benzolazo-3-äthylbenzylamino-phenol (S. 397) Alkalilauge und dann eine Benzoldiazoniumchloridlösung (BÜLOW, SPROESSER, *B.* 41, 1690). — Metallglänzende, grünschwarze, in der Durchsicht tiefrote oktaedrische Krystalle (aus siedendem Alkohol + wenig Essigsäure). F: 129°. Orangefarben löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalien und Essigsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist chromgrün und wird beim Verdünnen rot.

OH; C₆H₅·N:N·; ·N(C₂H₅)·CH₂·C₆H₅; N:N·C₆H₅

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

6-Benzolazo-4-o-toluolazo-3-dimethylamino-phenol $C_{21}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt eine o-Toluoldiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 1,5 g o-Toluidin, bei 0° zu einer Lösung von 3 g 6-Benzolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) in 150 ccm warmem Alkohol und 10 ccm $10^0/_0$iger Kalilauge; man fällt nach 12 Stunden durch Kohlendioxyd (BÜLOW, WOLFS, *B.* **31**, 491). — Rotbraune Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 139° bis 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig. Die dunkelrote Lösung in konz. Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser in Grün und dann in Braunrot über.

4-Benzolazo-6-o-toluolazo-3-dimethylamino-phenol $C_{21}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 g 6-o-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397), gelöst in 500 ccm Alkohol und 10 ccm $10^0/_0$iger Kalilauge, und Benzoldiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 1,1 g Anilin; man fällt durch Kohlendioxyd (B., W., *B.* **31**, 492). — Braune Blättchen mit schwach grünem Reflex (aus siedendem Alkohol). F: 124°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe, die bei Wasserzusatz durch Grün in Braunrot übergeht.

6-Benzolazo-4-p-toluolazo-3-dimethylamino-phenol $C_{21}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 g 6-Benzolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397), gelöst in Alkohol unter Zusatz von 10 ccm $10^0/_0$iger Kalilauge, mit p-Toluoldiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 1,5 g p-Toluidin; man fällt durch Kohlendioxyd (B., W., *B.* **31**, 492). — Dunkelrote grünlichglänzende Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die bei Wasserzusatz durch Grün in Braunrot übergeht.

4-Benzolazo-6-p-toluolazo-3-dimethylamino-phenol $C_{21}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-p-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) und Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung (B., W., *B.* **31**, 493). — Schwarzbraune grünglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst kirschrot; die Farbe geht auf Wasserzusatz durch Grün in Rotbraun über.

6-Benzolazo-4-p-toluolazo-3-äthylbenzylamino-phenol $C_{28}H_{27}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man fügt zu einer alkoh. Lösung von 6-Benzolazo-3-äthylbenzylamino-phenol (S. 397) zunächst Alkalilauge und dann eine Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid (BÜLOW, SPROESSER, *B.* **41**, 1691). — Metallglänzende, grüne, in der Durchsicht granatrote Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 116°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot.

4.6-Bis-p-toluolazo-3-äthylbenzylamino-phenol $C_{29}H_{29}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man fügt zu einer alkoh. Lösung von 6-p-Toluolazo-3-äthylbenzylamino-phenol (S. 397) zunächst Alkalilauge und dann eine Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid (B., SP., *B.* **41**, 1691). — Metallglänzende, tiefgrüne, in der Durchsicht granatrote Prismen (aus siedendem Eisessig). F: 154°. Orangefarben löslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser und in Essigsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

6-Benzolazo-4-[2.4-dimethyl-benzolazo]-3-dimethylamino-phenol $C_{22}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von 3 g 6-Benzolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) in ätzalkalisch-alkoholischer Lösung mit einer Lösung von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4), dargestellt aus 1,6 g asymm. m-Xylidin; man fällt durch Kohlendioxyd (BÜLOW, WOLFS, *B.* **31**, 493). — Braune grünschimmernde Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroin und Eisessig. Die blaurote Lösung in konz. Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Wasser in Grün und dann in Rotbraun über.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12 a.

4-Benzolazo-6-[2.4-dimethyl-benzolazo]-3-dimethylamino-phenol $C_{22}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Xylol-⟨4 azo 6⟩-[3-dimethylamino-phenol] (S. 397) in alkoholisch-alkalischer Lösung und Benzoldiazoniumchloridlösung; man fällt durch Kohlendioxyd (B., W., *B.* **31**, 494). — Dunkle bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 161°. Ähnelt der vorhergehenden Verbindung.

6-Benzolazo-4-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{24}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3 g 6-Benzolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) in 200 ccm heißem Alkohol, fügt 12 ccm $10^0/_0$ige Kalilauge hinzu, kühlt auf 0° ab und gießt α-Naphthalindiazoniumchloridlösung, dargestellt aus 1,78 g α-Naphthylamin, hinzu (Bülow, Wolfs, *B.* **31**, 2777). — Dunkelrote Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 178°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

4-Benzolazo-6-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{24}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3 g 6-α-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398) in 500 ccm Alkohol, gießt 12 ccm $10^0/_0$ige Kalilauge hinzu, kühlt auf 0° ab und gibt eine aus 0,96 g Anilin hergestellte Benzoldiazoniumchloridlösung hinzu (B., W., *B.* **31**, 2777). — Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181°. Löslich in heißem Alkohol und Ligroin, kaltem Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser durch Schmutziggrün in Rot übergeht.

6-o-Toluolazo-4-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3 g 6-o-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397), gelöst in 500 ccm Alkohol und 15 ccm $10^0/_0$iger Kalilauge, und α-Naphthalindiazoniumchloridlösung, hergestellt aus 1,65 g α-Naphthylamin (B., W., *B.* **31**, 2779). — Schwarzschimmernde Kryställchen (aus Alkohol). F: 185—186°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

4-o-Toluolazo-6-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-α-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398), gelöst in Alkohol unter Zusatz von Kalilauge, und o-Toluoldiazoniumchlorid (B., W., *B.* **31**, 2779). — Dunkelgrünschimmernde Krystalle (aus Alkohol). F: 132°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit graugrüner Farbe, die bei Zusatz von Wasser durch Grün in Rot übergeht.

6-p-Toluolazo-4-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-p-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397), gelöst in Alkohol unter Zusatz von Kalilauge, und α-Naphthalindiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2780). — Grünschimmernde Krystalle (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in heißem Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe.

4-p-Toluolazo-6-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-α-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398), gelöst in Alkohol unter Zusatz von Kalilauge, und p-Toluoldiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2781). — Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 154—155°. Löslich in heißem Alkohol, kaltem Äther, Ligroin, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die mit wenig Wasser in Grün übergeht.

6-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-4-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{26}H_{25}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-3-dimethylamino-phenol (m-Xylol-⟨4 azo 6⟩-[3-dimethylamino-phenol], S. 397), gelöst in Alkohol unter Zusatz von Kalilauge, und α-Naphthalindiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2782). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 147—148°. Löslich in heißem Alkohol, Ligroin,

Eisessig, Benzol, in kaltem Äther und Schwefelkohlenstoff. In konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich.

4-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-6-α-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{26}H_{25}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-α-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398) in ätzalkalisch-alkoholischer Lösung und m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) (B., W., *B.* **31**, 2782). — Dunkelrote Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 141°. Löslich in heißem Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, die bei Wasserzusatz durch Schmutziggrün in Rotbraun übergeht.

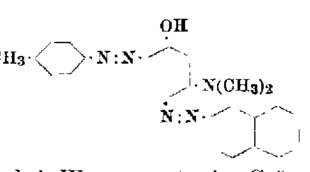
6-Benzolazo-4-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{24}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Benzolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) in alkoholisch-alkalischer Lösung und β-Naphthalindiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2778). — Bordeauxrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 176°. Löslich in heißem Alkohol und Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe, die bei Wasserzusatz in Grün übergeht.

4-Benzolazo-6-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{24}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-β-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398) in alkoholisch-alkalischer Lösung und Benzoldiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2779). — Braunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Ligroin, kaltem Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die bei Wasserzusatz durch Grün in Rot übergeht.

6-o-Toluolazo-4-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-o-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) in alkoholisch-alkalischer Lösung und β-Naphthalindiazoniumchlorid (B., W., *B.* **31**, 2780). — Dunkelbraunes krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in heißem Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz in Grün übergeht.

4-o-Toluolazo-6-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-β-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398) in alkoholisch-alkalischer Lösung und o-Toluoldiazoniumchlorid (B., W., *B.* **31**, 2780). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in heißem Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die bei Wasserzusatz in Grün übergeht.

6-p-Toluolazo-4-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-p-Toluolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 397) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit β-Naphthalindiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2781). — Rote Krystalle mit grünem Reflex (aus Alkohol). F: 153°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Ligroin, kaltem Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz in Grün übergeht.



4-p-Toluolazo-6-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{25}H_{23}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-β-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398) in alkoholisch-alkalischer Lösung und p-Toluoldiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2781). — Dunkelgrüne Kryställchen (aus Alkohol). F: 180°. Löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig und Ligroin, in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff mit braunroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz durch Grün in Braunrot übergeht.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

6-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-4-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{26}H_{25}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Xylol-⟨4 azo 6⟩-[3-dimethylamino-phenol] (S. 397) in alkoholisch-alkalischer Lösung und β-Naphthalindiazoniumchloridlösung (B., W., *B.* **31**, 2783). — Rotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 175°. Löslich in heißem Alkohol, Ligroin, kaltem Äther, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz in Grün übergeht.

4-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-6-β-naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol $C_{26}H_{25}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-β-Naphthalinazo-3-dimethylamino-phenol in alkoholisch-alkalischer Lösung und m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) (B., W., *B.* **31**, 2783). — Dunkelgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 171—172°. Löslich in heißem Alkohol, Äther und Ligroin, kaltem Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserzusatz durch Grün in Rot übergeht.

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-amino-phenol], 4′-Nitro-2-oxy-5-amino-azobenzol $C_{12}H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4′-Nitro-2-oxy-5-acetamino-azobenzol (s. u.) mit Schwefelsäure von 60° Bé (Grandmougin, Freimann, *J. pr.* [2] **78**, 395). — Goldglänzende Krystalle (aus Eisessig). F: 211°. Indigoblau löslich in konz. Alkali. Gibt bei der Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 549).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-acetamino-phenol], 4′-Nitro-2-oxy-5-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit 4-Acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 460) in sodaalkalischer Lösung (G., F., *J. pr.* [2] **78**, 394). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 227°. Gelborange löslich in konz. Schwefelsäure, blau in konz. Alkalilauge.

3-Benzolazo-2.6-dinitro-4-acetamino-phenol, 2.4-Dinitro-3-oxy-6-acetamino-azobenzol $C_{14}H_{11}O_6N_5$, s. nebenstehende Formel.[1] *B.* Beim Erhitzen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol (Meldola, *Soc.* **89**, 1943). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 188°. Wird durch Alkalien und beim Kochen mit Eisessig zersetzt.

2. Derivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. *Derivate des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)* $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

[4-Amino-toluol]-⟨2 azo 6⟩-[4-amino-3-oxy-toluol], 4-Oxy-5.5′-diamino-2.2′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulfat entsteht aus 5.5′-Diamino-2.2′-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216) durch konz. Schwefelsäure bei 100—105°; man kocht es mit verd. Ammoniak (Elbs, Schwarz, *J. pr.* [2] **63**, 566). — Blaugrünschimmernde rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176—178° (Zers.). Zersetzt sich beim Aufbewahren. — Sulfat. Dunkelrotbraune Blätter (aus siedendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

[2-Amino-toluol]-⟨4 azo 4⟩-[6-amino-3 (?)-oxy-toluol], 2 (?)-Oxy-5.3′-diamino-4.4′-dimethyl-azobenzol [= 6 (?)-Oxy-3.3′-diamino-4.4′-dimethyl-azobenzol] $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Sulfat entsteht bei 1-stdg. Erhitzen

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Reverdin, Meldola, *J. pr.* [2] **88** [1913], 785; *Soc.* **103**, 1484.

von 1 Tl. 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2216) mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100—110° (GRAEFF, *A.* **229**, 346). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 212° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Wird von Zinnchlorür und Salzsäure in 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) und 4.6-Diamino-3-oxy-toluol(?) (Bd. XIII, S. 597) zerlegt. — $C_{14}H_{16}ON_4 + 2HCl$. Rotgelbe Prismen. Leichter löslich in Wasser als das Sulfat. — $C_{14}H_{16}ON_4 + H_2SO_4$. Hellrote Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{14}H_{16}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

2. ***Derivat des 4-Oxy-toluols (p-Kresols)*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

[4-Methoxy-toluol]-⟨3 azo 6⟩-[3-amino-4-methoxy-toluol], 5.6'-Dimethoxy-4-amino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{16}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5 g salzsaures 3-Amino-4-methoxy-toluol (Bd. XIII, S. 602) und 10 g 3-Amino-4-methoxy-toluol in 10 g Alkohol, fügt die konzentrierte wäßrige Lösung von 1,4 g Natriumnitrit hinzu, läßt 24 Stdn. stehen, fällt mit Salzsäure und zerlegt das Hydrochlorid mit Soda (LIMPACH, *B.* **22**, 352). — Metallglänzende gelbrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 156° (Zers.). Löst sich in Säuren mit roter Farbe.

CH3 CH3
·N:N· ·NH2
O·CH3 O·CH3

b) Derivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[5-amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)] $C_{16}H_{17}O_4N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 5-Amino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 663) und p-Diazobenzolsulfonsäure (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* **22**, 961). — Citronengelbe Rosetten (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes ist dunkelbordeauxrot, die des Hydrochlorids karmoisinfarben.

HO3S· ·N:N· ·OH
H2N·HC CH2
H2C–CH2

c) Derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Derivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Derivate des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

2-Benzolazo-4-acetamino-naphthol-(1) $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und dann von Natriumacetatlösung in die Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 669) in Alkohol; man erhitzt das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade (WITT, DEDICHEN, *B.* **29**, 2949). — Rote Nadeln (aus Pyridin). F: 267—268°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; ziemlich löslich in siedendem Pyridin. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge mit rotvioletter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit Carminfarbe. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Behandlung des Produktes mit Eisenchlorid in das 4-Acetamino-naphthochinon-(1.2) bezw. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) (Bd. VIII, S. 303) überführen. Wird weder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit Salzsäure, noch beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° verändert.

OH
·N:N·C6H5
NH·CO·CH3

2-Benzolazo-4-acetamino-naphthol-(1)-methyläther $C_{19}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. 2-Benzolazo-4-acetamino-naphthol-(1) mit alkoh. Kalilauge und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Methyljodid (W., D., *B.* **29**, 2950). — Scharlachrote Nädelchen (aus siedendem Xylol). F: 218—220° (Schwärzung). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

O·CH3
·N:N·C6H5
NH·CO·CH3

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨7 azo 2⟩-[4-acetamino-naphthol-(1)], 1-Oxy-4-acetamino-[2.2'-azonaphthalin]-sulfonsäure-(8') $C_{22}H_{17}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 669) und diazotierter Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 750) (W., D., *B.* **29**, 2950). — Blauroter Farbstoff. — $KC_{22}H_{16}O_5N_3S$. Goldschimmernde dunkelrote Krystalle.

OH SO3H
·N:N·
NH·CO·CH3

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3-Benzolazo-4-amino-naphthol-(1)-äthyläther $C_{18}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem 4-Amino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 667) in alkoh. Lösung; man zerlegt das Hydrochlorid mit Ammoniak (BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 111; *C.* **1905** *I*, 1104). — Rote Nadeln (aus Alkohol). *F*: 142°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol. — Hydrochlorid. Dunkelviolette Nadeln. F: 234°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, fast unlöslich in Wasser.

O·C_2H_5 ·N:N·C_6H_5 NH_2

[1-Äthoxy-naphthalin]-⟨4 azo 3⟩-[4-amino-1-äthoxy-naphthalin], [Naphthol-(1)-äthyläther]-⟨4 azo 3⟩-[4-amino-naphthol-(1)-äthyläther], 4.4′-Diäthoxy-1′-amino-[1.2′-azonaphthalin] $C_{24}H_{23}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. 4-Amino-naphthol-(1)-äthyläther-hydrochlorid und 1 Mol.-Gew. Natriumacetat, gelöst in einem Gemisch von 3 Tln. Alkohol und 1 Tl. 50⁰/₀iger Essigsäure, mit einer wäßr. Lösung von ½ Mol.-Gew. Natriumnitrit (HENRIQUES, *B.* **25**, 3065). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 175°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzin, leicht in Chloroform und Benzol. Die tiefblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen erst grün, dann gelb. Die Salze sind unbeständig: sie geben schon beim Liegen an der Luft oder beim Kochen mit Wasser einen großen Teil ihrer Säure ab.

O·C_2H_5 ·N:N· ·O·C_2H_5 NH_2

Acetylderivat $C_{26}H_{25}O_3N_3 = CH_3·CO·NH·C_{10}H_5(O·C_2H_5)·N:N·C_{10}H_6·O·C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4.4′-Diäthoxy-1′-amino-[1.2′-azonaphthalin] (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (H., *B.* **25**, 3066). — Ziegelrote Schuppen. F: 224,5°. Sehr schwer löslich.

4-Benzolazo-8-acetamino-naphthol-(1) $C_{18}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 672) und Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol (FICHTER, GAGEUR, *B.* **39**, 3332). — Dunkelrote metallglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 215° bis 216°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4.8-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 675).

CH_3·CO·NH OH N:N·C_6H_5

4-Benzolazo-5-nitro-8-acetamino-naphthol-(1) $C_{18}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-8-acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 673) und Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung (FICHTER, KÜHNEL, *B.* **42**, 4750). — Dunkelrote körnige Aggregate (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 220°.

CH_3·CO·NH OH O_2N N:N·C_6H_5

2. ***Derivate des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7·OH$.

Anilin-⟨4 azo 4⟩-[1-amino-naphthol-(2)-äthyläther] $C_{18}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotiertes 4-Nitro-anilin mit 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther (Bd. XIII, S. 678) und reduziert das Kupplungsprodukt mit Schwefelalkali (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 72393; *Frdl.* **3**, 734). — Verwendung zur Darstellung direkt färbender Trisazofarbstoffe: A.-G. f. A.

NH_2 ·O·C_2H_5 N:N· ·NH_2

[N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-[1-amino-naphthol-(2)-äthyläther] $C_{24}H_{22}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kuppeln von 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2203) mit 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther (Bd. XIII, S. 678) oder durch Erwärmen von 1-Amino-naphthol-(2)-äthyläther mit N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin $C_{12}H_9O_2N_3S$ (Syst. No. 2203) (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **91**, 1515). — Rote Prismen mit grünem Schimmer (aus Benzol). F: 176°. — Hydrochlorid. Grüne Krystalle. F: 203° bis 204°.

NH_2 ·O·C_2H_5 N:N· ·NH·SO_2·C_6H_5

d) Derivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-22}O$.

6-Benzolazo-4′.4″-bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan, 4-Oxy-2-[4.4′-bis-dimethylamino-benzhydryl]-azobenzol $C_{29}H_{30}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 415; MÖHLAU, *B.* **41**, 989, 990. — *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 4-Oxy-azo-benzol (S. 96) mit 4.4′-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol

C_6H_5·N:N· ·OH $(CH_3)_2N$· —CH · $N(CH_3)_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

(MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2872). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 218°; fast unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Aceton, leichter in Eisessig, Benzol, Pyridin und verd. Säuren mit gelber Farbe; Lösung in konz. Schwefelsäure gelbrot, in alkoh. Kali orange (M., K.).

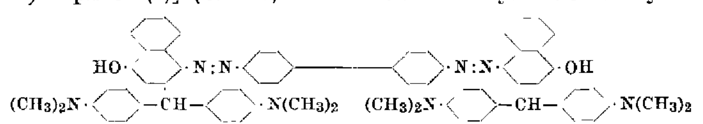
e) Derivate einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-28}O$.

Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-benzolazo-4-oxy-naphthyl-(2)]-methan $C_{33}H_{32}ON_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 415; MÖHLAU, *B.* **41**, 989. — *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2862). Aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-methan (Bd. XIV, S. 230) und Phenylhydrazin in Eisessig (M., K.). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 200,5°; leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser; unlöslich in wäßr. Alkalien; auf Zusatz von Alkali färben sich die gelbroten Lösungen in Alkohol, Aceton und Pyridin purpurrot; Lösung in konz. Schwefelsäure blauviolett, in konz. Salzsäure rotviolett (M., K.). — Durch Reduktion entsteht Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-amino-4-oxy-naphthyl-(2)]-methan (Bd. XIII, S. 776) (M., K.). — Salze: M., K. $C_{33}H_{32}ON_4 + 3\,HCl$. Rote Nadeln. Lösung in Alkohol und Wasser ziegelrot. — Pikrat $C_{33}H_{32}ON_4 + 2\,C_6H_3O_7N_3$. Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 201° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot$ ... $\cdot OH$
$(CH_3)_2N\cdot$ ... $-CH-$ ... $\cdot N(CH_3)_2$

O-Acetylderivat $C_{35}H_{34}O_2N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 416; MÖHLAU, *B.* **41**, 989. — *B.* Durch Kochen des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-benzolazo-4-oxy-naphthyl-(2)]-methans (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2863). — Dunkelgelbes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver oder bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 127—128° (AU., EI., *B.* **41**, 419). Leicht löslich in Pyridin, schwerer in Äther, Benzol und Eisessig; Lösung in konz. Salzsäure rot, in konz. Schwefelsäure blau (M., K.). — Liefert mit Zinkstaub und Eisessig Anilin (AU., EI., *B.* **41**, 419), mit Zinkstaub und heißer verdünnter Essigsäure Anilin und Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-amino-4-acetoxy-naphthyl-(2)]-methan (Bd. XIII, S. 776) (M.).

Diphenyl-4.4'-bis-{⟨azo 4⟩-[3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-naphthol-(1)]} $C_{66}H_{62}O_2N_8$, s. untenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 415; MÖHLAU, *B.* **41**, 989, 990. — *B.* Durch mehrtägiges Kochen von Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] (S. 160) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII,



S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2870). — Blauviolette Nadeln (aus Pyridin). Sintert bei 150°, schmilzt bei 164—165°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Benzol, leicht in verd. Säuren mit bläulich dunkelroter Farbe; Lösung in konz. Salzsäure violettstichigblau, in konz. Schwefelsäure grünlichblau, in alkoh. Natronlauge blaustichigrot (M., K.).

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-4.4'-bis-{⟨azo 4⟩-[3-(4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl)-naphthol-(1)]} $C_{68}H_{66}O_4N_8$, s. untenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. AUWERS, EISENLOHR, *B.* **41**, 415; MÖHLAU, *B.* **41**, 989, 990. — *B.* Durch längeres Kochen von 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 4⟩-naphthol-(1)] (S. 202) mit 4.4'-Bis-dimethyl-

$CH_3\cdot O$ ... $O\cdot CH_3$
HO· ... $-N:N-$ ... $-N:N-$ ... ·OH
$(CH_3)_2N\cdot$ ... $-CH-$ ... $\cdot N(CH_3)_2$ $(CH_3)_2N\cdot$ ... $-CH-$ ... $\cdot N(CH_3)_2$

amino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KEGEL, *B.* **33**, 2871). — Dunkelrotbraunes Pulver. Erweicht bei 165°, schmilzt bei 180°; schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in Aceton und Benzol, am besten in Pyridin mit purpurner Farbe; Lösung in Eisessig und verd. Säuren blaurot, in konz. Salzsäure blau, in konz. Schwefelsäure dunkelblau, in alkoh. Kali violettblau (M., K.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Derivate einer Trioxy-Verbindung.

10 oder 9-Benzolazo-5.6.9-oder-5.6.10-trioxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthren, „N-Benzoyl-apomorphinchinon"-mono-phenylhydrazon $C_{30}H_{25}O_4N_3$, Formel I oder II. Wird von PSCHORR, SPANGENBERG, *B.* **40**, 1996 als 5.6-Dioxy-1-

I. HO N:N·C_6H_5; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; HO OH

II. C_6H_5·N:N OH; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; HO OH

[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon (Formel III oder IV) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Aus 5.6-Dioxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon („N-Benzoyl-apomorphin-

III. O N·NH·C_6H_5; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; HO OH

IV. C_6H_5·NH·N O; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; HO OH

chinon"; Bd. XIV, S. 292) mit essigsaurem Phenylhydrazin in Eisessig (PSCHORR, SPANGENBERG, *B.* **40**, 1998). — Rote Stäbchen (aus Alkohol). Färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt bei 228° (korr.).

10 oder 9-Benzolazo-9 oder 10-oxy-5.6-dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthren, „Tribenzoylapomorphinchinon"-mono-phenylhydrazon $C_{44}H_{33}O_6N_3$, Formel V oder VI. Wird von PSCHORR, SPANGENBERG, *B.* **40**, 1996 als 5.6-Di-

V. HO N:N·C_6H_5; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $C_6H_5·CO·O$ $O·CO·C_6H_5$

VI. C_6H_5·N:N OH; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $C_6H_5·CO·O$ $O·CO·C_6H_5$

benzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon (Formel VII oder VIII) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Aus essigsaurem Phenylhydrazin und 5.6-Dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethyl-

VII. O N·NH·C_6H_5; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $C_6H_5·CO·O$ $O·CO·C_6H_5$

VIII. C_6H_5·NH·N O; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $C_6H_5·CO·O$ $O·CO·C_6H_5$

amino)-äthyl]-phenanthrenchinon („Tribenzoylapomorphinchinon"; Bd. XIV, S. 293) in Eisessig (PSCHORR, SPANGENBERG, *B.* **40**, 1997). — Ziegelrote Stäbchen oder Blättchen (aus Eisessig). F: 235—236° (korr.). Löslich in ca. 70 Tln. Eisessig.

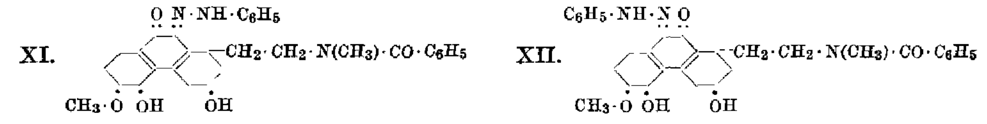
3. Derivate einer Tetraoxy-Verbindung.

10 oder 9-Benzolazo-3.5.9-oder-3.5.10-trioxy-6-methoxy-1-[β-(benzoylmethyl-amino)-äthyl]-phenanthren, „N-Benzoyl-morphothebainchinon"-mono-phenylhydrazon $C_{31}H_{27}O_5N_3$, Formel IX oder X. Wird von PSCHORR, HALLE, *B.* **40**, 2006,

IX. HO N:N·C_6H_5; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $CH_3·O$ OH OH

X. C_6H_5·N:N OH; $CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $CH_3·O$ OH OH

als 3.5-Dioxy-6-methoxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon (Formel XI oder XII) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Aus 3.5-Dioxy-6-methoxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-



Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

phenanthrenchinon („N-Benzoyl-morphothebainchinon"; Bd. XIV, S. 296) und Phenylhydrazin in Eisessig (PSCHORR, HALLE, *B.* **40**, 2006). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 271° (korr.).

10 oder 9-Benzolazo-9 oder 10-oxy-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthren, „Tribenzoylmorphothebainchinon"-monophenylhydrazon $C_{45}H_{35}O_7N_3$, Formel I oder II. Wird von PSCHORR, HALLE, *B.* **40**, 2005,

I. HO, N:N·C_6H_5 ... —$CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $CH_3·O$, $O·CO·C_6H_5$, $O·CO·C_6H_5$

II. $C_6H_5·N:N$, OH ... —$CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $CH_3·O$, $O·CO·C_6H_5$, $O·CO·C_6H_5$

als 6-Methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon-monophenylhydrazon (Formel III oder IV) aufgefaßt; zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Aus 6-Methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-

III. O, N·NH·C_6H_5 ... —$CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $CH_3·O$, $O·CO·C_6H_5$, $O·CO·C_6H_5$

IV. $C_6H_5·NH·N$, O ... —$CH_2·CH_2·N(CH_3)·CO·C_6H_5$; $CH_3·O$, $O·CO·C_6H_5$, $O·CO·C_6H_5$

äthyl]-phenanthrenchinon („Tribenzoylmorphothebainchinon"; Bd. XIV, S. 296) und Phenylhydrazin in Eisessig (PSCHORR, HALLE, *B.* **40**, 2005). — Rote Nadeln oder Stäbchen (aus Eisessig). F: 227° (korr.).

R. Azoderivat eines Oxo-amins.

[3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-[2.4-bis-dimethylamino-benzaldehyd] $C_{17}H_{19}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt eine Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) zu einer Lösung von 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 40) in möglichst wenig stark verdünnter Essigsäure und fügt tropfenweise Ammoniak hinzu (SACHS, APPENZELLER, *B.* **41**, 106). — Braungelbes Krystallpulver (aus heißem Alkohol). F: 158°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

O_2N, CHO, ·N:N·, ·$N(CH_3)_2$, $N(CH_3)_2$

S. Azoderivate der Amino-carbonsäuren.

Derivate der Monocarbonsäuren.

a) Derivate einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-8}O_2$.

6-Benzolazo-3-dimethylamino-benzoesäure, 4-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt eine konzentrierte wäßrige Lösung von Benzoldiazoniumnitrat zu einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. 3-Dimethylamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 392) (GRIESS, *B.* **10**, 527). — Dunkelblutrote Nadeln.

CO_2H, ·N:N·, ·$N(CH_3)_2$

6-Benzolazo-3-diäthylamino-benzoesäure, 4-Diäthylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{17}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumnitrat und 3-Diäthylamino-benzoesäure (G., *B.* **10**, 526). — Rubinrote Blättchen mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). F: 125°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in kochendem Wasser. Einbasische Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Salzsäure. Wird von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium unter Bildung von Anilin und 2-Amino-5-diäthylamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 449) reduziert. — $AgC_{17}H_{18}O_2N_3$. Tief blutroter, kaum krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{17}H_{18}O_2N_3)_2$ (bei 110°). Rotgelbe Nadeln.

CO_2H, ·N:N·, ·$N(C_2H_5)_2$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Benzoesäure-⟨3 azo 6⟩-[3-dimethylamino-benzoesäure], 4-Dimethylamino-azobenzol-dicarbonsäure-(2.3') $C_{16}H_{15}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) (Syst. No. 2201) und 3-Dimethylamino-benzoesäure (G., *B.* **10**, 528). — Braunroter, nach und nach krystallinisch werdender Niederschlag.

HO_2C CO_2H · N:N · · $N(CH_3)_2$

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[3.5-diamino-benzoesäure], 4.6-Diamino-azobenzol-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4') $C_{13}H_{12}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer kalten wäßr. Lösung von 3.5-Diamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 453) mit der äquivalenten Menge p-Diazo-benzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) (GRIESS, *B.* **15**, 2199). — Braunrote Nadeln oder Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser. Gibt beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 2.3.5-Triamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 455).

CO_2H HO_3S · · N:N · · NH_2 NH_2

b) Derivat einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-14}O_2$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[3-anilino-naphthoesäure-(2)] $C_{23}H_{17}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und 3-Anilino-naphthoesäure-(2) (Bd. XIV, S. 535) in sodaalkalischer Lösung; es wird mit Salzsäure zersetzt (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 25). — Hellrotes Pulver. Schmilzt oberhalb 250°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig. — Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure wird das ang. Naphthophenazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3490) erhalten.

· CO_2H · NH · C_6H_5 N:N · · SO_3H

N N

T. Azoderivat einer Amino-oxo-carbonsäure.

Benzolazo-[4-acetamino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester] $C_{20}H_{19}O_5N_3$ = $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CH(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-γ-[4-acetamino-phenyl]-buttersäure-äthylester $C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C(CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. XV, S. 409.

U. Azoderivate der Amino-sulfonsäuren.

1. Derivate der Monosulfonsäuren.

a) Derivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Derivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[anilin-sulfonsäure-(2)], 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') $C_{12}H_{11}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) beim Erhitzen von salzsaurem 4-Amino-azobenzol (S. 307) mit stark rauchender Schwefelsäure auf höchstens 90—100° (GRAESSLER, D. R. P. 4186; *Frdl.* **1**, 439; GRIESS, *B.* **15**, 2188; EGER, *B.* **22**, 850). Durch Erwärmen von 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 100°, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Wasser getrübt wird; dann gibt man die dreifache Menge Wasser und genügend konz. Salzsäure hinzu und reinigt die abgeschiedene Säure durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure (GRIESS, *B.* **15**, 2187). — Violette Nadeln. Verwittert allmählich (GRIESS). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (GRIESS). — Wird durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasser-

SO_3H HO_3S · · N:N · · NH_2

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

bad in Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 713) übergeführt (E.). 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) wird durch Sulfurierung in 4-Amino-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4′) (S. 413) übergeführt (JUNGHAHN, NEUMANN, *B.* **33**, 1368). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol in Azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) (S. 279) überführen (GRIESS; E.). Über Verwendung der Diazoverbindung zur Herstellung von Disazofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 247, 251; BAYER & Co., D. R. P. 154533; *C.* **1905** I, 911. — 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4′) findet unter dem Namen Echtgelb Verwendung als Farbstoff (*Schultz, Tab.* No. 137). — $BaC_{12}H_9O_6N_3S_2 + 7^1/_2 H_2O$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (GRIESS).

[Anilin-sulfonsäure-(3)]-⟨6 azo 6⟩-[anilin-sulfonsäure-(3)], 2.2′-Diamino-azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) $C_{12}H_{12}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (S. 279) durch Behandlung des Natriumsalzes der 2.2′-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (S. 281) mit Natriumamalgam (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 8, 19). — Hellbraune Nadeln mit 2 H_2O. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Die Alkalisalze bilden rote, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. — $Ag_2C_{12}H_{10}O_6N_4S_2$. Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: $HO_3S\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot SO_3H$]

4-Benzolazo-N-äthyl-anilin-sulfonsäure-(3), 4-Äthylamino-azobenzol-sulfonsäure-(2) $C_{14}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Benzoldiazoniumsalz mit 3-Äthylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 690) (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 415). — Natriumsalz. Gelbe mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei ca. 165°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser.

[Formel: $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_2H_5$]

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[N-benzolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(4)], 4′-Nitro-6-benzolsulfamino-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 706) (SCHROETER, *B.* **39**, 1569). — Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in Natronlauge und Ammoniak mit roter Farbe. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Färbt Wolle in saurer Lösung gelb.

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$]

6-Benzolazo-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4), 4.6-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(3) $C_{12}H_{12}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 711) mit Anilinnitrat, Kaliumnitrit und etwas Säure (RUHEMANN, *B.* **14**, 2655). — Rote, büschelförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Anilin. — Natriumsalz. Goldglänzende Nadeln. Löslich in Wasser. — Bariumsalz. Gelbrote, in heißem Wasser lösliche Nadeln.

[Formel: $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(SO_3H)(NH_2)\cdot NH_2$]

2. Derivat der Toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_8O_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$.

[4.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3)]-⟨5 azo 4⟩-[3.3′-dimethyl-diphenyl]-⟨4′ azo 5⟩-[2-oxy-3-methyl-benzoesäure] $C_{29}H_{28}O_6N_6S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) und kuppelt die Tetrazoverbindung zunächst mit 1 Mol.-Gew. o-Kresotinsäure (Bd. X, S. 220), dann mit 1 Mol.-Gew. 4.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 727) in sodaalkalischer Lösung (OEHLER, D. R. P. 47235; *Frdl.* **2**, 353). — Natriumsalz. Mäßig löslich in kaltem Wasser (OE.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (OE.). Färbt Baumwolle in alkal. Seifenbade orange (OE.). Kommt unter dem Namen Toluylenorange G in den Handel (*Schultz, Tab.* No. 392).

[Formel: $H_3C(NH_2)(HO_3S)(NH_2)C_6H\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_2(CO_2H)(OH)(CH_3)$]

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

b) Derivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

Derivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. *Derivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1)* $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$.

Azoderivate der 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)) (Bd. XIV, S. 739).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[N-benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 4-Nitro-anilin mit N-benzolsulfonyl-naphthionsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 744) (SCHROETER, *B.* **39**, 1569). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Färbt Wolle orange.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)], p-Benzolsulfonsäure-azo-naphthionsäure $C_{16}H_{13}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Mol.-Gew. Naphthionsäure (Bd. XIV, S. 739) in mäßig verd. Kalilauge mit 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202), säuert nach kurzer Zeit mit Essigsäure stark an, kocht auf und fällt mit Bariumchlorid; das gefällte saure Bariumsalz wird durch die theoretische Menge Schwefelsäure zerlegt (GRIESS, *B.* **15**, 2194). — Gelbrote schwach krystallinische Masse. Wird aus der konzentrierten wäßrigen Lösung durch konz. Salzsäure in undeutlichen Nadeln oder Blättchen gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 754). — $Ba(C_{16}H_{12}O_6N_3S_2)_2 + 8H_2O$. Violettbraune, etwas grün glänzende Nädelchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $BaC_{16}H_{11}O_6N_3S_2 + 7^1/_2H_2O$. Dunkelrote Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

[Naphthalin-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)], 1′-Amino-[1.2′-azonaphthalin]-disulfonsäure-(4.4′) $C_{20}H_{15}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. verd. Säure auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und 2 Mol.-Gew. Naphthionsäure (WICHELHAUS, KROHN, D. R. P. 42382; *Frdl.* **1**, 443). — Natriumsalz.

[N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin-chlormethylat]-⟨4 azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)], [Trimethyl-(3-nitro-phenyl)-ammoniumchlorid]-⟨4 azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{19}H_{20}O_5N_5ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus (nicht beschriebenem) Trimethyl-[3-nitro-4-amino-phenyl]-ammoniumchlorid durch Diazotieren und Kuppeln mit naphthionsaurem Natrium (PINNOW, *J. pr.* [2] **66**, 313 Anm.). — Rotviolett färbendes Pulver. F: 196—197°. Schwer löslich.

Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)], Diphenyl-bis-[azo-naphthionsäure], Säure des Kongorots $C_{32}H_{24}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und Kupplung mit naphthionsaurem Natrium bei Gegenwart von Natriumacetat (BÖTTIGER, D. R. P. 28753; *Frdl.* **1**, 470). Man kuppelt diazotiertes Anilin mit Naphthionsäure und oxydiert die so entstandene (nicht näher beschriebene) Benzolazonaphthionsäure mit Braunstein und konz. Schwefelsäure bei 20—25° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84893; *Frdl.* **4**, 847). Entsteht ferner bei der Elektrolyse eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. Benzidin, 2 Mol.-Gew. naphthionsaurem Natrium, 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit und 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in Wasser an einer Platinanode (LÖB, *Z. El. Ch.* **10**, 238). — Wird aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes in dunkelblauen, in Wasser unlöslichen Flocken gefällt; das Natriumsalz, Kongorot, färbt ungebeizte Baumwolle rot; die Färbung wird durch Spuren von Säure violett bis blau (*Frdl.* 1, 472; vgl. *Schultz, Tab.* No. 307). Empfindlichkeit des Kongorots als Indicator: FRIEDENTHAL, *Z. El. Ch.* **10**, 116; SALESSKY, *Z. El. Ch.* **10**, 206; FELS, *Z. El. Ch.* **10**, 213; SALM, *Z. El. Ch.* **10**, 344. Osmotischer Druck in Kongorotlösungen: BAYLISS, *C.* **1909** II, 711; vgl. dagegen BILTZ, v. VEGESACK, *Ph. Ch.* **68**, 372 Anm. Bei der Reduktion von Kongorot mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung (WITT, *B.* **19**, 1720) oder mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1978) entstehen Benzidin und Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 754).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

[3.3′-Dimethyl-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)], Ditolyl-bis-[azo-naphthionsäure], Säure des Benzopurpurins 4 B $C_{34}H_{28}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert schwefelsaures o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) mit Natriumnitrit und Salzsäure, trägt die Diazoniumsalzlösung in eine wäßr. Suspension von Naphthionsäure ein, setzt Natriumacetat hinzu und läßt unter häufigem Umrühren mehrere Tage stehen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 35615; *Frdl.* **1**, 473). Man kuppelt diazotiertes o-Toluidin mit Naphthionsäure und oxydiert die so entstandene (nicht näher beschriebene) Toluolazonaphthionsäure mit Braunstein und konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84893; *Frdl.* **4**, 847). Diese Oxydation kann auch elektrochemisch in konz. Schwefelsäure an einer Platinanode erfolgen (B. A. S. F., D. R. P. 88597; *Frdl.* **4**, 855). — Scheidet sich aus der Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Mineralsäure als blauer Niederschlag aus; das Natriumsalz, Benzopurpurin 4 B, färbt ungebeizte Baumwolle rot; die Färbung ist gegen Säuren etwas weniger empfindlich als die des Kongorots (A.-G. f. A.; vgl. *Schultz, Tab.* No. 363). Empfindlichkeit von Benzopurpurin 4 B als Indicator: SALESSKI, *Z. El. Ch.* **10**, 206. Osmotische Messungen an Benzopurpurinlösungen: BILTZ, v. VEGESACK, *C.* **1909** II, 1518; *Ph. Ch.* **68**, 367. — $K_2C_{34}H_{26}O_6N_6S_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (KNECHT, HIBBERT, *B.* **35**, 1553).

[3.3′-Diäthyl-diphenyl]-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{36}H_{32}O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 3.3′-Diäthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 264) und Kupplung der Diazoverbindung mit Naphthionsäure (SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *J. pr.* [2] **66**, 171). — $Na_2C_{36}H_{30}O_6N_6S_2$. Grünlichschimmernde Kryställchen (aus Wasser). Ist in Wasser weniger löslich und weniger farbkräftig als Benzopurpurin 4 B (s. o.), ist aber licht- und säureechter.

[Diphenyl-disulfonsäure-(2.2′)]-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{32}H_{24}O_{12}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4.4′-Bis-diazo-diphenyl-disulfonsäure-(2.2′) (Syst. No. 2202) mit Naphthionsäure analog der folgenden Verbindung (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 573). — $Na_4C_{32}H_{20}O_{12}N_6S_4$. Roter krystallinischer Niederschlag.

[3.3′-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′)]-4.4′-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{34}H_{28}O_{12}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt 4.4′-Bis-diazo-3.3′-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6′) (Syst. No. 2202), die in einer mit Essigsäure angesäuerten Natriumacetatlösung aufgeschlämmt ist, zu einer wäßr. Lösung von naphthionsaurem Natrium (E., W., *J. pr.* [2] **66**, 567). — Blaue Fällung (aus dem Natriumsalz durch viel Säure). — Natriumsalz. Roter krystallinischer Niederschlag. — $Ba_2C_{34}H_{24}O_{12}N_6S_4$. Schwarzrotes Pulver.

Azoderivate der 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)) (Bd. XIV, S. 744).

2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2,5 g Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 744) mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 20 g Natriumacetat zum Sieden, kühlt rasch ab und versetzt mit einer Benzoldiazoniumsalzlösung, die man durch Diazotieren von 0,9 g Anilin, gelöst in 2,5 g konz. Salzsäure + 50 g Wasser, mit der Lösung von 0,65 g Natriumnitrit in 15 g Wasser und Versetzen der erhaltenen Lösung mit konz. Natriumacetatlösung hergestellt hat (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 52). — Dunkle metallisch glänzende Blätter. Unlöslich in Wasser (G., SCH.). — Gibt mit Braunstein in konz. Schwefelsäure einen roten substantiven Baumwollfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 87976; *Frdl.* 4, 849). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 755) (G., SCH.). Durch 3-stdg. Erhitzen von 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Benzaldehyd und Alkohol im Druckrohr auf 140° entsteht die Anilino-phenyl-naphthimidazol-sulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3947) (G., SCH.; vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102). — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Rote Blätter (aus Wasser) (G., SCH.).

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Azoderivat der 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)) (Bd. XIV, S. 748).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)] $C_{22}H_{17}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt das Natriumsalz der N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 749) in wäßr. Suspension mit der berechneten Menge p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) unter Kühlung, versetzt mit Natriumacetat oder Natronlauge in geringem Überschuß und kocht auf; das durch Kochsalz abgeschiedene Natriumsalz zersetzt man in wäßr. Lösung vorsichtig mit Salzsäure (LESSER, *B.* 27, 2365). — Schwarze Krystalle. — Gibt mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 755). — Natriumsalz. Rote Flocken oder carminrote Nadeln.

Azoderivat der 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)) (Bd. XIV, S. 750).

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)] $C_{22}H_{17}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) auf das Natriumsalz der N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 751) in wäßr. Lösung unter Kühlung einwirken, versetzt mit Natriumacetat in geringem Überschuß und kocht auf; man zerlegt das mit Kochsalz ausgefällte Natriumsalz mit Salzsäure (LESSER, *B.* 27, 2368). — Blauvioletter Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 756). — Natriumsalz. Orangefarbene Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. *Derivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2)* $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$.

Azoderivat der 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2)) (Bd. XIV, S. 757).

4-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von Diazobenzol mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (BAYER & Co., Deutsche Patentanmeldung F 7633 [1894]; WINTHER, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, Bd. II [Gießen 1908], S. 321). — Verwendung zur Darstellung eines roten Azinfarbstoffes durch Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem α-Naphthylamin: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 95189; *C.* 1898 I, 814.

Azoderivat der 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)) (Bd. XIV, S. 757).

[4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)] $C_{16}H_{12}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 757) bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* 30, 54). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 767). — Natriumsalz. Violettrote Nadeln (aus Wasser).

Azoderivat der 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)) (Bd. XIV, S. 765).

[Naphthalin-sulfonsäure-(2)]-⟨8 azo 4⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)], 4-Amino-[1.1'-azo-naphthalin]-disulfonsäure-(6.7') $C_{20}H_{15}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Stickstofftrioxyd auf in wasserhaltigem Alkohol suspendierte Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 765) (CLEVE, *B.* 21, 3265). — Cantharidengrüne amorphe Masse. Enthält nach dem Trocknen bei 100—110° noch $2^1/_2$ H_2O. Löslich in Wasser. Wird von Alkalien braun gefärbt.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Derivate der Disulfonsäuren.

a) Derivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

[Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[anilin-disulfonsäure-(2.6)], 4-Amino-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4') $C_{12}H_{11}O_9N_3S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt ziemlich schnell 100 g salzsaures 4-Amino-azobenzol (S. 307) in 400 g rauchende Schwefelsäure (mit 33% Anhydrid) ein und erhitzt auf 100°, bis eine Probe der Lösung, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, nur noch wenig 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (S. 408) abscheidet (JUNGHAHN, NEUMANN, *B.* **33**, 1367; vgl. PAUL, *Z. Ang.* **9**, 691). Entsteht auch durch weitere Sulfurierung von 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (J., N.). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (J., N.). — Durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure entsteht Sulfanilsäure und Phenylendiamin-(1.4)-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XIV, S. 780) (J., N.). Färbt Seide und Wolle im sauren Bade gelb (J., N.). — Salze: J., N. — Ammoniumsalz. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K_2C_{12}H_9O_9N_3S_3$. Dunkelblaue Blätter. — $K_3C_{12}H_8O_9N_3S_3$. Orangerote Krystalle. — $BaC_{12}H_9O_9N_3S_3$. Stahlblaue Blättchen.

$HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(SO_3H)_2\cdot NH_2$

b) Derivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Benzaldehyd-⟨3 azo 1⟩-[naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)] $C_{17}H_{13}O_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem 3-Amino-benzaldehyd mit Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (Bd. XIV, S. 783) in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 207935; *C.* **1909** I, 1208). — Gelber Farbstoff.

(Formel: CHO, N:N, HO_3S, NH_2, HO_3S)

V. Azoderivat einer Amino-oxy-sulfonsäure.

Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] $C_{32}H_{24}O_8N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von Benzidin und Kupplung der Tetrazoverbindung mit 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 828) in natronalkalischer Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 55648; *Frdl.* **2**, 397). — Natriumsalz. Schwarzer Niederschlag. Findet unter dem Namen Diaminschwarz als Farbstoff Verwendung (*Schultz, Tab.* No. 328).

(Formel: H_2N, OH, N:N, SO_3H, N:N, OH, HO_3S, NH_2)

W. Azoderivate der Hydroxylamine.

Azoderivate der Monohydroxylamine $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Azoderivate des Hydroxylaminobenzols (Phenylhydroxylamins) $C_6H_7ON = C_6H_5\cdot NH\cdot OH$ (Bd. XV, S. 2).

2'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol bezw. p-Chinon-oxim-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{10}O_3N_4$, s. untenstehende Formeln. *B.* Man fügt eine Lösung von 3,8 g salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd XV, S. 454) in 50 ccm Wasser zu einer Lösung von

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$

2,5 g Chinonoxim (Bd. VII, S. 622) in 25 ccm Alkohol (BORSCHE, *A.* **357**, 182). — Dunkelrote Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Löslich in rauchender Salzsäure und konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. —

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Liefert beim Kochen mit Eisessig oder Alkohol 4.4′-Bis-[2-nitro-benzolazo]-azoxybenzol (Syst. No. 2217). Gibt in Eisessig beim Erwärmen mit Salpetersäure sowie in $2^0/_0$iger Natronlauge mit Wasserstoffsuperoxyd bei Zimmertemperatur 2.4′-Dinitro-azobenzol (S. 54).

2′.4′-Dinitro-4-hydroxylamino-azobenzol bezw. p-Chinon-oxim-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_9O_5N_5$, s. untenstehende Formeln. *B.* Man löst 2 g 2.4-Dinitro-

$O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot OH$

phenylhydrazin (Bd. XV, S. 489) mit der berechneten Menge Salzsäure in 120 ccm Alkohol und vermischt mit der alkoh. Lösung von 1,25 g Chinonoxim (B., *A.* **357**, 188). — Dunkelrotes Krystallpulver. F: 214—215° (Zers.). Löslich in siedendem Eisessig; löslich in Natronlauge mit rotstichig blauer Farbe. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und Salpetersäure 2.4.4′-Trinitro-azobenzol (S. 58).

2′-Nitro-4-[O-benzoyl-hydroxylamino]-azobenzol bezw. p-Chinon-oximbenzoat-[2-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{14}O_4N_4$, s. untenstehende Formeln. *B.* Man vermischt eine

$C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4(NO_2)\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$

Lösung von 0,7 g Chinonoximbenzoat (Bd. IX, S. 292) in 35 ccm heißem Alkohol mit einer Lösung von 0,5 g 2-Nitro-phenylhydrazin in der berechneten Menge verd. Salzsäure (B., *A.* **357**, 183). — Zinnoberrote Krystalle. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4′-Nitro-4-[O-benzoyl-hydroxylamino]-azobenzol bezw. p-Chinon-oximbenzoat-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{19}H_{14}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C_6H_4:N\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Chinonoximbenzoat und 1 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Lösung (B., *A.* **357**, 188). — Rotbraune Blättchen. Verändert sich nicht bis 260°. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2. Azoderivate des 2-Hydroxylamino-toluols (o-Tolylhydroxylamins) $C_7H_9ON = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH$ (Bd. XV, S. 13).

2′-Nitro-4-hydroxylamino-3-methyl-azobenzol bezw. Toluchinon-oxim-(1)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4)[1] $C_{13}H_{12}O_3N_4$, s. untenstehende Formeln. *B.* Aus Toluchinon-

$C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $C_6H_4(NO_2)\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$

oxim-(1) (Bd. VII, S. 648) in Alkohol mit der äquivalenten Menge salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) in Wasser (Borsche, *A.* **357**, 186). — Rotes Pulver. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Salpetersäure 4.2′-Dinitro-3-methyl-azobenzol (S. 65).

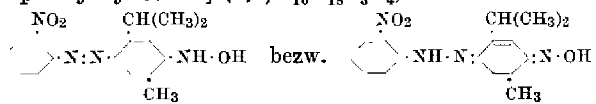
2′.4′-Dinitro-4-hydroxylamino-3-methyl-azobenzol bezw. Toluchinon-oxim-(1)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]-(4)[1] $C_{13}H_{11}O_5N_5$, s. untenstehende Formeln. *B.* Aus

$O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot OH$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot N:C_6H_3(CH_3):N\cdot OH$

Toluchinon-oxim-(1) und salzsaurem 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 489) in wäßrig-alkoholischer Lösung (B., *A.* **357**, 189). — Blaurotes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 222° bis 223°. Sehr wenig löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in Alkali. — Liefert mit Eisessig und Salpetersäure in der Wärme 4.2′.4′-Trinitro-3-methyl-azobenzol (S. 65).

3. Azoderivate des 2-Hydroxylamino-1-methyl-4-isopropyl-benzols $C_{10}H_{15}ON = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot OH$.

2′-Nitro-4-hydroxylamino-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol bezw. Thymochinon-oxim-(1)-[2-nitro-phenylhydrazon]-(4)[2] $C_{16}H_{18}O_3N_4$, s. untenstehende Formeln. *B.* Man



[1]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

vermischt eine Lösung von 0,5 g Thymochinon-oxim-(1) (Bd. VII, S. 664) in 20 ccm Alkohol mit einer Lösung von 0,5 g salzsaurem 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) in 10 ccm Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade (BORSCHE, *A.* **357**, 187). — Dunkelrote Nädelchen mit grünem Oberflächenschimmer. Zersetzt sich bei 218—220°.

2'.4'-Dinitro-4-hydroxylamino-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol bezw. Thymochinon-oxim-(1)-[2.4-dinitro-phenylhydrazon]-(4)[1] $C_{16}H_{17}O_5N_5$, s. untenstehende Formeln. *B.* Aus Thymochinon-oxim-(1) in Alkohol und salzsaurem 2.4-Dinitro-phenyl-

$O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot NH \cdot OH$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot N:C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2]:N \cdot OH$

hydrazin (Bd. XV, S. 489) (B., *A.* **357**, 190). — Dunkelrote Nädelchen. Zersetzt sich bei 249—250°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Salpetersäure 4.2'.4'-Trinitro-5-methyl-2-isopropyl-azobenzol (S. 77).

X. Azoderivate der Hydrazine.

Azoderivate der Monohydrazine.

a) Azoderivate der Monohydrazine $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Azoderivate des Hydrazinobenzols (Phenylhydrazins) $C_6H_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 67).

[2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[6-nitro-hydrazobenzol], 4.2'.4'.6'-Tetranitro-3-phenylhydrazino-azobenzol $C_{18}H_{12}O_8N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufkochen von 1 g 3'-Chlor-2.4.6.4'-tetranitro-azobenzol (S. 60) mit einer alkoh. Lösung von 0,26 g Phenylhydrazin (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 462). — Rötlichbraun. Zersetzt sich bei 193°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol.

$O_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot NO_2$

[2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[3'-chlor-6-nitro-hydrazobenzol], 4.2'.4'.6'-Tetranitro-3-[3-chlor-phenylhydrazino]-azobenzol $C_{18}H_{11}O_8N_8Cl$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 3'-Chlor-2.4.6.4'-tetranitro-azobenzol (S. 60) mit 3-Chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 424) in siedendem Benzol (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 463). — Dunkelbraun, amorph.

I. $O_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N:N \cdot C_6H_3(NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl) \cdot NO_2$

II. [Formel II: Verbindung mit zwei N(→O)-Ringsystemen, O_2N, NO_2, Cl]

Zersetzt sich bei 205—206° (W., M.). Löslich in Benzol und Chloroform (W., M.). — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit Alkohol die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3803) (W., M.; vgl. W., *J. pr.* [2] **55**, 398).

[2.4-Dinitro-benzol]-⟨1 azo 3⟩-[3'-chlor-x-nitro-hydrazobenzol], x.2'.4'-Trinitro-3-[3-chlor-phenylhydrazino]-azobenzol $C_{18}H_{12}O_6N_7Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 1 Mol.-Gew. 3'-Chlor-2.4.x'-trinitro-azobenzol (S. 59) mit einer alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. 3-Chlor-phenylhydrazin (W., M., *J. pr.* [2] **44**, 465). — Gelblichbraun. Zersetzt sich bei 127—128°. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol.

$O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot C_6H_2(NH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl)(NO_2)$

[1] Bezifferung der vom Namen „Thymochinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

[2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[4-nitro-benzol]-⟨3 azo 3⟩-[x-nitro-hydrazobenzol] $C_{24}H_{15}O_{10}N_{11}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim kurzen Kochen von 1 Mol.-Gew. [2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[4-nitro-benzol]-⟨3 azo 1⟩-[3-chlor-x-nitro-benzol] (S. 86) mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Benzol (W., M., *J. pr.* [2] **44**, 465). — Rotbraune amorphe Masse. Zersetzt sich bei 144°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform, Eisessig und Benzol.

NO_2 — $O_2N\cdot C_6H_2(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5$

Benzaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-Benzalhydrazino-azobenzol $C_{19}H_{16}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit Benzaldehyd und Eisessig auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Berlin, Franke, *Ar.* **244**, 328). — Rotgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 168,5—169° (T., B., F.). — $C_{19}H_{16}N_4$ + HCl. Schwärzliches Pulver (Troeger, Müller, *J. pr.* [2] **78**, 383). — $C_{19}H_{16}N_4 + H_2SO_4$. Stahlblaue Nädelchen (T., B., F.).

3-Chlor-benzaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[3-Chlor-benzalhydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{15}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 3-Chlor-benzaldehyd und Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Müller, *J. pr.* [2] **78**, 374). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 160,5°. — Sulfat. Dunkelblaue Nadeln.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Cl$

3-Brom-benzaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[3-Brom-benzalhydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{15}N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 3-Brom-benzaldehyd und Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., M., *J. pr.* [2] **78**, 375). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 173° (T., M., *J. pr.* [2] **78**, 376). — $C_{19}H_{15}N_4Br + H_2SO_4$. Stahlblaue Nädelchen (T., M., *J. pr.* [2] **78**, 382).

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4Br$

3-Nitro-benzaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[3-Nitro-benzalhydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 3-Nitro-benzaldehyd und Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Berlin, Franke, *Ar.* **244**, 330). — Tiefrote Nadeln (aus Benzol). F: 198—199°. — $C_{19}H_{15}O_2N_5 + H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln.

$C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

4-Nitro-benzaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[4-Nitro-benzalhydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 4-Nitro-benzaldehyd und Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., B., F., *Ar.* **244**, 331). — Tiefrote Nadeln (aus Benzol). F: 173°. — Sulfat. Blauschwarze Krystalle.

4'-Nitro-4-[α-methyl-β-benzal-hydrazino]-azobenzol $C_{20}H_{17}O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Beim Eintragen von 5 g 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) (Syst. No. 2193) in die auf —5° abgekühlte Lösung von 6 g Benzaldehydmethylphenylhydrazon in 400 g absol. Alkohol (Bamberger, *B.* **29**, 1387). — Braunrote, bronzeglänzende Nädelchen. F: 201—202°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violettroter Farbe.

p-Toluylaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[4-Methyl-benzalhydrazino]-azobenzol $C_{20}H_{18}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit p-Toluylaldehyd und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Müller, *J. pr.* [2] **78**, 373). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Blaue Nadeln.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Busch, Schmidt, *B.* **63**, 1950; *J. pr.* [2] **131**, 184, 192.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Cuminaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - Cuminalhydrazino - azo - benzol $C_{22}H_{22}N_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:CH·C_6H_4·CH(CH$_3$)$_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit Cuminol (Bd. VII, S. 318) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., M., *J. pr.* [2] **78**, 373). — Gelbrote Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 144—145°. — Hydrochlorid. Dunkelblaue Nadeln.

Zimtaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-Cinnamalhydrazino-azobenzol $C_{21}H_{18}N_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:CH·CH:CH·C_6H_5. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit Zimtaldehyd und Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Berlin, Franke, *Ar.* **244**, 334). — Rotgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. — $C_{21}H_{18}N_4 + H_2SO_4$. Canthariden-grüne Krystalle.

Benzophenon-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[(Diphenyl-methylen)-hydrazino]-azobenzol $C_{25}H_{20}N_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:C(C_6H_5)$_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit Benzophenon, Eisessig und etwas alkoholischer Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Müller, *J. pr.* [2] **78**, 380). — Braunrote Blättchen (aus Alkohol). F: 144°. — Hydrochlorid. Blaue Nadeln oder Blättchen.

Benzil - bis - [4 - benzolazo - phenylhydrazon] $C_{38}H_{30}N_8$ = [C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:C(C_6H_5)—]$_2$. *B.* Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 1 Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., M., *J. pr.* [2] **78**, 381). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol + wenig Benzol). F: 184—185°. — Hydrochlorid. Blaue Nädelchen.

Salicylaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - Salicylalhydrazino - azobenzol $C_{19}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Berlin, Franke, *Ar.* **244**, 332). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 205—206°. — Sulfat. Canthariden-grüne Kryställchen.

[Formel: C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:CH·C_6H_4(OH)]

4 - Oxy - benzaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - [4 - Oxy - benzal-hydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{16}ON_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) und Eisessig oder alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Müller, *J. pr.* [2] **78**, 378). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. — Hydrochlorid. Dunkelblaue Nadeln. — Sulfat. Mikrokrystallinisch.

Anisaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - Anisalhydrazino - azobenzol, $C_{20}H_{18}ON_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:CH·C_6H_4·O·CH$_3$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Eisessig und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Berlin, Franke, *Ar.* **244**, 333). — Gelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 132°. — $C_{20}H_{18}ON_4 + H_2SO_4$. Stahlblaue Nadeln. Wird beim Kochen mit Wasser hydrolysiert.

4 - Amino - benzaldehyd - [4 - benzolazo - phenylhydrazon], 4 - [4 - Amino - benzal-hydrazino]-azobenzol $C_{19}H_{17}N_5$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:CH·C_6H_4·NH$_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29), Eisessig und etwas konz. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (Troeger, Müller, *J. pr.* [2] **78**, 376). — Rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 136° dunkel, zersetzt sich bei höherem Erhitzen teilweise; der Rückstand schmilzt schließlich bei 180,5° unter Zersetzung.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazon], 4-[4-Dimethyl-amino - benzalhydrazino] - azobenzol $C_{21}H_{21}N_5$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·NH·N:CH·C_6H_4·N(CH$_3$)$_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzolazo-phenyl-hydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) und einigen Tropfen rauchender Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., M., *J. pr.* [2] **78**, 377). — Zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). F: 185,5°. — Hydrochlorid. Blaue Nadeln.

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 4-[β-Sulfo-hydrazino]-azobenzol $C_{12}H_{12}O_3N_4S$ = ⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH·NH·SO_3H. *B.* Man diazotiert 15 g Anilin, gelöst in 300 g Wasser und 50 g konz. Schwefelsäure, mit Natriumnitrit, leitet in die gut gekühlte Diazoniumsalzlösung Schwefeldioxyd ein und läßt längere Zeit stehen (TROEGER, FRANKE, *Ar.* **244**, 309; T., MÜLLER, *J. pr.* [2] **78**, 371; vgl. T., HILLE, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 527). Durch Reduktion des Kaliumsalzes der Azobenzol-diazosulfonsäure-(4) (S. 86) mit wäßr. Schwefelammonium bei gelinder Wärme (T., H., V.; T., PUTTKAMMER, *B.* **40**, 208). — Dunkelrote oder blaurote Nadeln. Scheint lufttrocken 1 H_2O zu enthalten; zersetzt sich teilweise schon unterhalb 100° (T., H., V.). — Gibt bei der Einw. gelinde wirkender Oxydationsmittel wie ammoniakalische Silbernitrat- oder Kupfersulfatlösung Azobenzol-diazosulfonsäure-(4) (T., BERLIN, FRANKE, *Ar.* **244**, 326). Die gleiche Oxydation erfolgt bei Behandlung des Kaliumsalzes der 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure in wäßr. Lösung mit Quecksilberoxyd (T., H., V.). 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure wird bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Anilin, p-Phenylendiamin, Ammoniak und Schwefelsäure gespalten (T., H., V.; T., WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 661). Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure 4-Azido-azobenzol (S. 60) (T., H., V.; T., W.). 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung des Sulfats des Benzaldehyd-[4-benzolazo-phenylhydrazons] (S. 416) aus dem durch wäßr. Ammoniak die Schwefelsäure abgespalten wird (T., B., F.); ähnlich verläuft die Reaktion mit anderen aromatischen Aldehyden, sowie mit aromatischen Ketonen (T., B., F.; T., M.). — $NH_4C_{12}H_{11}O_3N_4S$. Bräunliche Blättchen (T., F.). — $KC_{12}H_{11}O_3N_4S$. Rotgelbe Krystalle (T., H., V.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{12}H_{12}O_3N_4S$. Goldglänzende Blättchen. Schmilzt bei etwa 165° unter Zersetzung (T., F.). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{12}H_{12}O_3N_4S$. Orangefarbene Kryställchen. Schmilzt bei etwa 172° unter Zersetzung (T., F.). — p-Xylidinsalz $C_8H_{11}N + C_{12}H_{12}O_3N_4S$. Goldgelbe Krystalle. Schmilzt bei etwa 177° unter Zersetzung (T., F.).

4-p-Toluolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 4′-[β-Sulfo-hydrazino]-4-methyl-azobenzol $C_{13}H_{14}O_3N_4S$ = CH_3·⟨⟩·N:N·⟨⟩·NH·NH·SO_3H. *B.* Man diazotiert 4′-Amino-4-methyl-azobenzol (S. 320) in konz. Salzsäure mit Natriumnitrit, trägt die Diazoniumsalzlösung in dünnem Strahl in eine mit viel überschüssigem Kaliumcarbonat versetzte Lösung von Kaliumsulfit ein, läßt einige Zeit stehen und reduziert das hierbei entstandene Kaliumsalz der 4-Methyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4′) mit Schwefelammonium (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 683). — Dunkelrotes amorphes Pulver. Ziemlich schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, etwas leichter in reinem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $KC_{13}H_{13}O_3N_4S$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{13}H_{14}O_3N_4S$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170° (Zers.). — p-Xylidinsalz $C_8H_{11}N + C_{13}H_{14}O_3N_4S$. Goldgelbe Krystallmasse (aus verd. Alkohol). F: 175° (Zers.).

[2.4.6-Trinitro-benzol]-⟨1azo4⟩-[4′-chlor-2-nitro-hydrazobenzol], 3.2′.4′.6′-Tetranitro-4-[4-chlor-phenylhydrazino]-azobenzol $C_{18}H_{11}O_8N_8Cl$, Formel I. *B.* Bei

I. O_2N·⟨⟩(2,6-NO_2)·N:N·⟨⟩(NO_2)·NH·NH·⟨⟩·Cl II. O_2N·⟨⟩(2,6-NO_2)·N:N·⟨⟩(O)—N⟨—N⟩N·⟨⟩·Cl

kurzem Kochen von 4′-Chlor-2.4.6.3′-tetranitro-azobenzol (S. 59) mit 4-Chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 425) und Alkohol (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 493). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 117—119° (W., B.). — Beim Kochen mit Eisessig entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3999) (W., B.; W., *J. pr.* [2] **55**, 396).

2. Azoderivate der Monohydrazine $C_7H_{10}N_2$.

1. *Azoderivate des 2-Hydrazino-toluols (o-Tolylhydrazins)* $C_7H_{10}N_2$ = $CH_3·C_6H_4·NH·NH_2$ (Bd. XV, S. 496).

Benzaldehyd-[4-o-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon], 4′-Benzalhydrazino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-o-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 419) mit Benzaldehyd und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 672). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 160°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — $C_{21}H_{20}N_4$ + HCl. Dunkelviolette Nadeln.

⟨⟩(CH_3)·N:N·⟨⟩(CH_3)·NH·N:CH·⟨⟩

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4-Nitro-benzaldehyd-[4-o-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon], 4'-[4-Nitro-benzal-hydrazino]-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-o-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit 4-Nitro-benzaldehyd und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., W., *Ar.* **247**, 671). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. — $C_{21}H_{19}O_2N_5+HCl$. Tiefblaue Nadeln.

Salicylaldehyd-[4-o-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon], 4'-Salicylalhydrazino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-o-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., W., *Ar.* **247**, 670). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131°. — $C_{21}H_{20}ON_4+HCl$. Violette Nadeln. — $C_{21}H_{20}ON_4+H_2SO_4$. Blaue, grünlich schimmernde Nadeln.

Anisaldehyd-[4-o-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon], 4'-Anisalhydrazino-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-o-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Eisessig-Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., W., *Ar.* **247**, 672). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol + wenig Äther). F: 147°. — $C_{22}H_{22}ON_4+HBr$. Blaue Nadeln.

4-o-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 4'-[β-Sulfo-hydrazino]-2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 2.3'-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4') (S. 87) mit gelbem Schwefelammonium (TROEGER, PUTTKAMMER, *B.* **40**, 211; TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 667). — Dunkelrotbraunes, amorphes Pulver. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther (T., W.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (T., P.). Wird von Zinnchlorür und Salzsäure in o-Toluidin, 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144), Ammoniak und Schwefelsäure gespalten (T., W.). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und alkoh. Salzsäure 4'-Azido-2.3'-dimethyl-azobenzol (S. 65) (T., W.). Läßt sich durch Erwärmen mit Benzaldehyd und alkoh. Salzsäure auf dem Wasserbade und Zerlegung des Reaktionsproduktes mit Ammoniak in Benzaldehyd-[4-o-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon] (S. 418) überführen (T., W.). — $KC_{14}H_{15}O_3N_4S$. Rötlichgelbe Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{15}O_3N_4S)_2$. Gelbe Nadeln. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N+C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Gelbe Nadeln. F: 158°.

3-Nitro-benzaldehyd-[4-p-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon], 4-[3-Nitro-benzal-hydrazino]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-p-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit 3-Nitro-benzaldehyd und Eisessig-Bromwasserstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 678). — Rotbraunes, sandig-krystallinisches Pulver. F: 176—177°. — $C_{21}H_{19}O_2N_5+HBr$. Violette Nädelchen.

Salicylaldehyd-[4-p-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon], 4-Salicylalhydrazino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-p-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31), Eisessig und wenig konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., W., *Ar.* **247**, 677). — Rote, säulenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 120—121°. — $C_{21}H_{20}ON_4+H_2SO_4$. Blaue Nadeln mit grünem Oberflächenschimmer.

Anisaldehyd-[4-p-toluolazo-2-methyl-phenylhydrazon], 4-Anisalhydrazino-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-p-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., W., *Ar.* **247**, 676). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. — $C_{22}H_{22}ON_4+HCl$. Dunkelblaue Nadeln.

4-p-Toluolazo-2-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 4-[β-Sulfo-hydrazino]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

diazotiert 4-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 345) in konz. Salzsäure mit in wenig Wasser gelöstem Natriumnitrit, trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Lösung von Kaliumsulfit ein und läßt längere Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der entsprechenden Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (T., W., *Ar.* **247**, 675). — Rotbraunes, amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. — Läßt sich durch Erhitzen mit Aldehyden R·CHO und Mineralsäure in Alkohol oder Eisessig und Behandeln der Reaktionsprodukte mit wäßr. Ammoniak in die Verbindungen $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot N:CH \cdot R$ überführen. — $KC_{14}H_{15}O_3N_4S$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 183°.

2. ***Azoderivate des 3-Hydrazino-toluols (m-Tolylhydrazins)*** $C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 506).

Aceton - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazon], 4-Isopropylidenhydrazino-2.3'-dimethylazobenzol $C_{17}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit Aceton und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 448, 475). — Bräunliche Kryställchen. F: 125° (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 448). — $C_{17}H_{20}N_4 + HCl$. Braunrotes Krystallpulver (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 475).

CH_3 CH_3
$\cdot N:N \cdot$ $\cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$

Benzaldehyd - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazon], 4 - Benzalhydrazino - 2.3' - dimethyl - azobenzol $C_{21}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (TROEGER, WARNECKE, SCHAUB, *Ar.* **244**, 315), von Eisessig-Chlorwasserstoff oder von alkoh. Salzsäure (T., PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 464) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak. — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 159—160° (T., W., SCH.). — $C_{21}H_{20}N_4 + HCl$. Dunkelviolette Nädelchen (T., P.). — $C_{21}H_{20}N_4 + HBr$. Schwarze Nädelchen mit violettem Oberflächenschimmer (T., P.). — $C_{21}H_{20}N_4 + H_2SO_4$. Blaue Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Eisessig). Leicht löslich in Eisessig (T., P.).

CH_3 CH_3
$\cdot N:N \cdot$ $\cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$

3 - Chlor - benzaldehyd - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazon], 4 - [3 - Chlor - benzalhydrazino] - 2.3' - dimethyl - azobenzol $C_{21}H_{19}N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4 - m - Toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazin - β - sulfonsäure (S. 422) mit 3-Chlor-benzaldehyd, Eisessig und etwas konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 442). — Hellorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 140° (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 442). — $C_{21}H_{19}N_4Cl + HCl$. Violette Nädelchen (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 467). — Sulfat. Bronzegrünes, mikrokrystallinisches Pulver (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 442).

CH_3 CH_3 Cl
$\cdot N:N \cdot$ $\cdot NH \cdot N:CH \cdot$

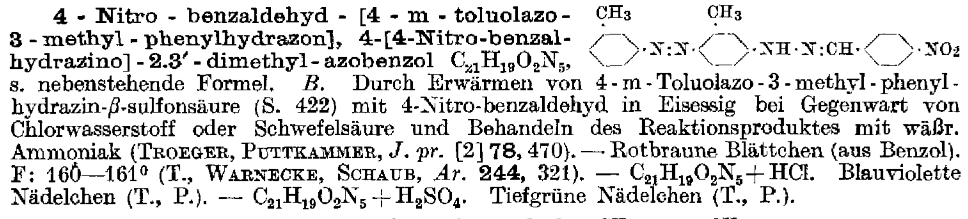
3 - Brom - benzaldehyd - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazon], 4 - [3 - Brom - benzalhydrazino] - 2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{19}N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4 - m - Toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazin - β - sulfonsäure (S. 422) mit 3-Brom-benzaldehyd in Gegenwart von Eisessig-Bromwasserstoff, von Eisessig + konz. Schwefelsäure oder von Alkohol + konz. Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 443, 466, 467; vgl. TROEGER, WARNECKE, SCHAUB, *Ar.* **244**, 323). — Hellorangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 137° (T., W., SCH.; T., P., *J. pr.* [2] **78**, 443). — $C_{21}H_{19}N_4Br + HBr$. Tiefviolette Nädelchen (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 466). — $C_{21}H_{19}N_4Br + H_2SO_4$. Bronzegrüne Nädelchen (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 467).

CH_3 CH_3 Br
$\cdot N:N \cdot$ $\cdot NH \cdot N:CH \cdot$

3-Nitro-benzaldehyd - [4-m-toluolazo-3-methyl - phenylhydrazon], 4 - [3 - Nitro - benzalhydrazino] - 2.3'-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit 3-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von Alkohol und konz. Schwefelsäure (TROEGER, WARNECKE, SCHAUB, *Ar.* **244**, 320), von Eisessig und konz. Schwefelsäure, von Eisessig-Chlorwasserstoff und von Eisessig-Bromwasserstoff (T., PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 469) und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak. — Dunkelbraunrote Kryställchen (aus Benzol). F: 177° (T., W., SCH.). — $C_{21}H_{19}O_2N_5 + HCl$. Dunkelgrüne Nädelchen (T., P.). — $C_{21}H_{19}O_2N_5 + HBr$. Rotviolette Nadeln (T., P.). — $C_{21}H_{19}O_2N_5 + H_2SO_4$. Cantharidengrüne Krystalle (aus schwach schwefelsäurehaltigem Eisessig) (T., P.).

CH_3 CH_3 NO_2
$\cdot N:N \cdot$ $\cdot NH \cdot N:CH \cdot$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11 § 12a.



4 - Nitro - benzaldehyd - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazon], 4-[4-Nitro-benzal-hydrazino] - 2.3′ - dimethyl - azobenzol $C_{21}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4 - m - Toluolazo - 3 - methyl - phenyl-hydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 470). — Rotbraune Blättchen (aus Benzol). F: 160—161° (T., WARNECKE, SCHAUB, *Ar.* **244**, 321). — $C_{21}H_{19}O_2N_5 + HCl$. Blauviolette Nädelchen (T., P.). — $C_{21}H_{19}O_2N_5 + H_2SO_4$. Tiefgrüne Nädelchen (T., P.).

p-Toluylaldehyd-[4 - m - toluolazo - 3 - methyl-phenylhydrazon], 4-[4-Methyl-benzalhydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{22}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit p-Toluylaldehyd und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 440). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180—181° (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 440). — $C_{22}H_{22}N_4 + HCl$. Sandig krystallinisches, violettes Pulver (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 468).

Cuminaldehyd - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl-phenylhydrazon], 4-Cuminalhydrazino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{24}H_{26}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4 - m - Toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit Cuminol (Bd. VII, S. 318) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 441, 468). — Braune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137° (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 442). — $C_{24}H_{26}N_4 + HCl$. Tiefrotviolette Krystalle (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 468). — $C_{24}H_{26}N_4 + HBr$. Schwarzes Krystallpulver mit violettem Schimmer (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 468). — $C_{24}H_{26}N_4 + H_2SO_4$. Nicht krystallinische Masse mit grünem Oberflächenschimmer (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 468).

Zimtaldehyd - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl-phenylhydrazon], 4-Cinnamalhydrazino-2.3′-dimethyl - azobenzol $C_{23}H_{22}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) in Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 471). — $C_{23}H_{22}N_4 + HCl$. Graublaue Nädelchen. — $C_{23}H_{22}N_4 + HBr$. Braunschwarze Nädelchen. — $C_{23}H_{22}N_4 + HI$. Dunkelblaues Krystallpulver. — $C_{23}H_{22}N_4 + H_2SO_4$. Bronzegrüne Nädelchen.

Benzophenon - [4-m-toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazon], 4 - [(Diphenyl - methylen) - hydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{27}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit Benzophenon in Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 446). — Rotorangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 137°. — Hydrochlorid. Schwarzblaue Krystalle.

Benzil - bis - [4 - m - toluolazo - 3 - methyl - phenylhydrazon] $C_{42}H_{38}N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit Benzil (Bd. VII, S. 747) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 447). — Orangefarbene Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 141—142°.

Salicylaldehyd - [4-m-toluolazo-3-methyl-phenyl-hydrazon], 4 - Salicylalhydrazino - 2.3′ - dimethyl - azobenzol $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Alkohol oder Eisessig bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 458, 461; vgl. T., WARNECKE, SCHAUB, *Ar.* **244**, 321). — Krystalle (aus Alkohol oder Amylalkohol). F: 132° (T., P.). — $C_{21}H_{20}ON_4 + HCl$. Dunkelgrüne Nädelchen (T., P.). — $C_{21}H_{20}ON_4 + HBr$. Braunschwarze Nädelchen (T., P.). — $C_{21}H_{20}ON_4 + H_2SO_4$. Dunkelgrüne Nädelchen (T., P.).

4 - Oxy - benzaldehyd - [4 - m - toluolazo - 3-methyl - phenylhydrazon], 4 - [4 - Oxy - benzal-hydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von

4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 444). — Braune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 202—203°. — $C_{21}H_{20}ON_4 + HCl$. Blaugrüne Nädelchen (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 463). — $C_{21}H_{20}ON_4 + HBr$. Grüne Nädelchen (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 463). — $C_{21}H_{20}ON_4 + H_2SO_4$. Dunkelblaue Nädelchen (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 464).

Anisaldehyd-[4-m-toluolazo-3-methyl-phenylhydrazon], 4-Anisalhydrazino-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{22}H_{22}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Verbindungen mit Mineralsäure entstehen durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) in Eisessig bei Gegenwart von Mineralsäure (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 470). — $C_{22}H_{22}ON_4 + HCl$. Blaue Nädelchen. — $C_{22}H_{22}ON_4 + HBr$. Blaue Krystalle. — $C_{22}H_{22}ON_4 + H_2SO_4$. Stahlblaue Nädelchen.

CH_3 CH_3
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$

4-Amino-benzaldehyd-[4-m-toluolazo-3-methyl-phenylhydrazon], 4-[4-Amino-benzalhydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{21}H_{21}N_5$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 445). — Orangefarbiges amorphes Pulver. F: 188—190° (Zers.). — Hydrochlorid. Dunkelgrün, amorph. Löslich in Alkohol mit grüner Farbe.

CH_3 CH_3
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-m-toluolazo-3-methyl-phenylhydrazon], 4-[4-Dimethylamino-benzalhydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{23}H_{25}N_5$, s. untenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (s. u.) mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) und alkoh. Salzsäure oder Eisessig-Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 444). — Orangefarbiges Pulver (aus verd. Alkohol). F: 154—155° (Zers.) (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 445). — $C_{23}H_{25}N_5 + 2HBr$. Braunschwarze Krystalle (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 474).

CH_3 CH_3
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$

4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 4-[β-Sulfo-hydrazino]-2.3′-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert m-Toluidin in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und leitet in die Diazolösung, die einen nur mäßigen Überschuß an Säure enthalten darf, Schwefeldioxyd ein (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **68**, 299; T., HILLE, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 511); die erhaltene Säure wird durch Auskochen mit Wasser von den Nebenprodukten befreit und dann mit Alkohol und Äther gewaschen (T., PUTTKAMMER, *J. pr.* [2] **78**, 438); zur völligen Reinigung führt man die mit Wasser vorbehandelte Säure in das Natriumsalz über (T., P., *J. pr.* [2] **78**, 455). Aus dem Kaliumsalz der 2.3′-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4) (S. 87) in wäßr. Lösung durch Behandeln mit Schwefelammonium (T., H., V., *J. pr.* [2] **72**, 517; T., P., *B.* **40**, 210). Durch Eintragen des Kaliumsalzes in verd. Salzsäure erhält man die freie Säure (T., H., *J. pr.* [2] **68**, 300). — Rubinrote Nadeln; sehr wenig löslich in Wasser, in Alkalien mit gelber Farbe löslich; läßt sich auf Grund dieses Farbwechsels als Indicator verwenden (T., H., *J. pr.* [2] **68**, 301, 303). Gibt bei der Einw. gelinde wirkender Oxydationsmittel, wie ammoniakalische Silbernitrat- oder Kupfersulfatlösung 2.3′-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4) (S. 87) (TROEGER, WARNECKE, SCHAUB, *Ar.* **244**, 313). Die gleiche Oxydation erfolgt bei Behandlung des Kaliumsalzes der 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure in wäßr. Lösung mit Quecksilberoxyd (T., H., V.). 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure wird durch Zinnchlorür und Salzsäure in m-Toluidin, 2.5-Diamino-toluol, Ammoniak und Schwefelsäure gespalten (T., H., V.; TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 665). Liefert mit Natriumnitrit und alkoh. Schwefelsäure 4-Azido-2.3′-dimethyl-azobenzol (S. 63) (T., H., V.). Läßt sich durch Erwärmen mit Benzaldehyd in Alkohol oder Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren und Behandlung des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak in Benzaldehyd-[4-m-toluolazo-3-methyl-phenylhydrazon] (S. 420) überführen; ähnlich verläuft die Reaktion mit anderen aromatischen Aldehyden, sowie mit aliphatischen und aromatischen Ketonen (T., W., SCH.; T., P., *J. pr* [2] **78**, 440, 458). — $NH_4C_{14}H_{15}O_3N_4S$. Gelbe Blättchen (aus Wasser) (T., H.). — $NaC_{14}H_{15}O_3N_4S$. Gelbe Nadeln (T., H.). — $KC_{14}H_{15}O_3N_4S + H_2O$. Gelbe federförmige Nadeln. Schwer löslich in Wasser (T., H.). — $Ba(C_{14}H_{15}O_3N_4S)_2$. Dunkelgelbe Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser (T., H.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Bräunliche Krystalle (aus Alkohol). F: 151—152° (T., SCHAUB, *Ar.* **244**, 305). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Dunkel-

CH_3 CH_3
$C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$

gelbe Blättchen. F: 154° (T., SCH.). — p-Xylidinsalz $C_8H_{11}N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Hellbraune Krystalle. F: 165° (T., SCH.).

4-p-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 4-[β-Sulfo-hydrazino]-2.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-2.4'-dimethyl-azobenzol (S. 348), trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung ein und läßt einige Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der entsprechenden Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* 247, 678). — Rotbraunes amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $KC_{14}H_{15}O_3N_4S$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 171°.

3. ***Azoderivate des 4-Hydrazino-toluols (p-Tolylhydrazins)*** $C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 510).

2-p-Toluolazo-4-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 6-[β-Sulfo-hydrazino]-3.4'-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351), trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung ein und läßt längere Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der entsprechenden Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* 247, 680). — Indigoblaues amorphes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $Ba(C_{14}H_{15}O_3N_4S)_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 139°. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°.

3. Azoderivate der Monohydrazine $C_8H_{12}N_2$.

1. ***Azoderivate des 4-Hydrazino-m-xylols (2.4-Dimethyl-phenylhydrazins)*** $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 549).

m-Xylol-⟨4 azo 6⟩-[2.4-dimethyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure], 2'-[β-Sulfo-hydrazino]-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzol $C_{16}H_{20}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzol (S. 357), trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung ein und läßt einige Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der entsprechenden Tetramethyl-azobenzol-diazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* 247, 695). — Rotes amorphes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol und Äther. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{16}H_{20}O_3N_4S$. Rotgelbe Krystalle. F: 153° (Zers.). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{16}H_{20}O_3N_4S$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei etwa 170° unter Zersetzung. — p-Xylidinsalz $C_8H_{11}N + C_{16}H_{20}O_3N_4S$. Dunkelgelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 176° (Zers.).

5-Benzolazo-2.4-dimethyl-hydrazobenzol, 5-Phenylhydrazino-2.4-dimethyl-azobenzol $C_{20}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. Wird von BAMBERGER, REBER, *B.* 40, 2272 als Phenylhydrazon des 4-Benzolazo-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.3)-ons-(6) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C{<}{}^{C(CH_3) \text{———} CH}_{CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5)}{>}C \cdot CH_3$ formuliert. — *B.* Beim Vermischen einer konzentrierten acetonischen Lösung von 1 g des Bis-phenylhydrazons des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dions-(4.6) (Bd. XV, S. 203) mit 2—3 Tropfen 2 n-Salzsäure in einer Leuchtgasatmosphäre (B., R.). — Orangefarbene Nadeln (aus Aceton + Wasser, aus Chloroform + Alkohol oder aus reinem Alkohol). F: 152,5—153,5°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, heißem Aceton, heißem Benzol. — Läßt sich leicht zu 4.6-Bis-benzolazo-m-xylol (S. 87) oxydieren.

2. ***Azoderivat des eso-Hydrazino-p-xylols (2.5-Dimethyl-phenylhydrazins)*** $C_8H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 552).

4-Benzolazo-2.5-dimethyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure, 4-[β-Sulfo-hydrazino]-2.5-dimethyl-azobenzol $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-2.5-dimethyl-azobenzol (S. 358), trägt die Diazonium-

salzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung ein und läßt einige Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der entsprechenden Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 686). — Dunkelroter mikro-krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $KC_{14}H_{15}O_3N_4S$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°.

b) Azoderivate der Monohydrazine $C_nH_{2n-10}N_2$.

Azoderivate der Monohydrazine $C_{10}H_{10}N_2$.

1. ***Azoderivate des 1-Hydrazino-naphthalins (α-Naphthylhydrazins)*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 561).

[4-Nitro-benzaldehyd]-[4-benzolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{23}H_{17}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von N-[4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure (s. u.) mit 4-Nitro-benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Salzsäure oder Eisessig-Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 689). — Tiefdunkelrote Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 172—173°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — $C_{23}H_{17}O_2N_5 + HCl$. Tiefdunkelgrünes krystallinisches Pulver oder blauschwarze Nadeln.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

Salicylaldehyd-[4-benzolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von N-[4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure (s. u.) mit Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Gegenwart von Eisessig-Chlorwasserstoff und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., W., *Ar.* **247**, 689). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 205°. — $C_{23}H_{18}ON_4 + HCl$. Blauviolette Nadeln.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$

Anisaldehyd-[4-benzolazo-naphthyl-(1)-hydrazon] $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 3—4-stdg. Erwärmen von N-[4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure (s. u.) mit Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und alkoh. Salzsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit wäßr. Ammoniak (T., W., *Ar.* **247**, 689). — Orangeglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—160°. — $C_{24}H_{20}ON_4 + HCl$. Tiefblaue Nadeln.

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$

N-[4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{16}H_{14}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361), trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung ein und läßt einige Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der entsprechenden Benzolazo-naphthalin-diazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (T., W., *Ar.* **247**, 687). — Violettes amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch Zinkstaub und Essigsäure in Anilin, Naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 201), Ammoniak und Schwefelsäure gespalten. — $KC_{16}H_{13}O_3N_4S$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$

N-[4-α-Naphthalinazo-naphthyl-(1)]-hydrazin-N'-sulfonsäure, 4-[β-Sulfo-hydrazino]-[1.1'-azonaphthalin] $C_{20}H_{16}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-[1.1'-azonaphthalin] (S. 365), trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung ein und läßt längere Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der entsprechenden Azonaphthalindiazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (T., W., *Ar.* **247**, 697). — Dunkelblauer Niederschlag.

$C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$

2. ***Azoderivat des 2-Hydrazino-naphthalins (β-Naphthylhydrazins)*** $C_{10}H_{10}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot NH_2$ (Bd. XV, S. 568).

N-[1-Benzolazo-naphthyl-(2)]-hydrazin-N'-sulfonsäure $C_{16}H_{14}O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$

Systematische Ableitung der Azo-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (S. 369), trägt die Diazoniumsalzlösung in eine mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung ein und läßt einige Zeit stehen; das hierbei erhaltene Kaliumsalz der Benzolazo-naphthalin-diazosulfonsäure reduziert man mit gelbem Schwefelammonium (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 693). — Kaffeebraunes amorphes Pulver. Ziemlich löslich in Wasser. — $KC_{16}H_{13}O_3N_4S$. Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). — p-Toluidinsalz $C_7H_9N + C_{16}H_{14}O_3N_4S$. Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165° (Zers.).

c) Azoderivat eines Monohydrazins $C_nH_{2n-12}N_2$.

Mesoxalsäureäthylesternitril-Derivat des [4-Hydrazino-diphenyl]-⟨4' azo 1⟩-naphthols-(2) (Diphenyl-4-azocyanessigsäureäthylester-4'-azo-β-naphthol) $C_{27}H_{21}O_3N_5$ (Formel I). Wird von LAX, *J. pr.* [2] **63**, 15 als [Diphenylen-(4.4')]-[naphthochinon-(1.2)-hydrazon-(1)]-[mesoxalsäureäthylesternitril-hydrazon] (Formel II) formuliert.

$C_{10}H_6(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ I.

$C_{10}H_6(:O):N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ II.

Zur Formulierung als Oxy-azo-Verbindung vgl. AUWERS, *A.* **360**, 18. — *B.* Aus diazotiertem Benzidin durch Kupplung mit 1 Mol. Cyanessigester (Bd. II, S. 585) und Verrühren des hierdurch entstandenen Zwischenprodukts mit der alkal. Lösung von β-Naphthol (LAX, *J. pr.* [2] **63**, 14). — Rotbrauner Niederschlag. Löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther und Alkalien.

XIII. Diazo-Verbindungen.

Buchliteratur: A. EIBNER, Zur Geschichte der aromatischen Diazo-Verbindungen [München-Berlin 1903]. — J. C. CAIN, Chemistry and Technology of the Diazo Compounds, 2. Aufl. [London 1920]. — HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazo-Verbindungen [Berlin 1921].

In diesem Abschnitt des Handbuches werden behandelt:

Die Diazoniumhydroxyde R·N(⋮N)·OH nebst den zugehörigen Diazoniumsalzen R·N(⋮N)·Ac (Ac = Cl, $O·SO_3H$, $O·NO_2$ usw.),

die Diazohydroxyde R·N:N·OH nebst den zugehörigen Diazotaten R·N:N·O·Me (Me = Metall), die in manchen Fällen in zwei Formen, den Normaldiazotaten und den Isodiazotaten, bekannt sind,

die mit den Diazohydroxyden desmotropen primären Nitrosamine R·NH·NO. (Die N-Nitroso-derivate sekundärer Amine (R)(R′)N·NO sind bei den entsprechenden Aminen als Salpetrigsäure-derivate eingeordnet, z. B. Methylphenylnitrosamin in Bd. XII, S. 579).

Die aromatischen Diazoverbindungen wurden im Jahre 1858 durch PETER GRIESS entdeckt; er hat zahlreiche Vertreter dieser Gruppe beschrieben (vgl. z. B. *A.* **106** [1858], 123; **113** [1860], 201; *A. Spl.* **1** [1861], 100; *A.* **121** [1862], 257; **137** [1866], 39; *Proceedings Royal Soc. London* **9** [1858], 594; **11** [1861], 263; **12** [1862], 418; **13** [1864], 375; *Philosophical Trans. Royal Soc. London* **154** [1864], 667; *Soc.* **20** [1867], 36; vgl. auch E. FISCHER, *B.* **24** Ref., 1058).

Die im allgemeinen durch Einw. von salpetriger Säure auf saure Lösungen aromatischer Aminoverbindungen $R·NH_2$ erhältlichen Salze $R·N_2·Ac$ zeigen weitgehende Analogie mit den quartären Ammoniumsalzen (vgl. BLOMSTRAND, Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung [Heidelberg 1869], S. 272; *B.* **8**, 51; *J. pr.* [2] **53**, 169; **54**, 305; STRECKER, *B.* **4**, 786; ERLENMEYER, *B.* **7**, 1110; GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 3220; **28**, 2022; BAMBERGER, *B.* **27**, 3417; **28**, 242, 444; **32**, 2043, 3633; *A.* **313**, 100; HANTZSCH, *B.* **28**, 1734; **32**, 3132; DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1623) und erhielten deshalb von HANTZSCH, *B.* **28**, 1735; **33**, 2556 die Bezeichnung „Diazoniumsalze" (vgl. BAMBERGER, *B.* **29**, 446; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **54**, 307). Sie werden heute allgemein nach der zuerst von BLOMSTRAND angegebenen Formel R·N(⋮N)·Ac als Salze des Diazoniumhydroxyds R·N(⋮N)·OH (vgl. BAMBERGER, *B.* **28**, 444; BAMBERGER, J. MÜLLER, *A.* **313**, 100; GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 2023; HANTZSCH, *B.* **31**, 341; ANGELI, *R. A. L.* [5] **31** I [1922], 284; *G.* **60** [1930], 353) aufgefaßt.

Die Diazoniumsalze lassen sich durch Einw. von Alkalien in Salze der Zusammensetzung $R·N_2·O·Me$ überführen (vgl. GRIESS, *A.* **137**, 54; SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 516; BAMBERGER, *B.* **29**, 447), die als „Normaldiazotate" (vgl. HANTZSCH, *B.* **28**, 1735) bezeichnet werden. Diese labilen Salze gehen ihrerseits wieder in stabilere Isomere, die „Isodiazotate" über (vgl. SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 516; BAMBERGER, *B.* **29**, 454, 461).

Nach HANTZSCH, *B.* **27**, 1702; **28**, 1734; *A.* **325**, 250 sind die Normaldiazotate und Isodiazotate strukturidentisch und stereoisomer; sie besitzen nach HANTZSCH die zuerst von KEKULÉ (Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 717, 718) aufgestellte Strukturformel R·N:N·O·Me und als Stereoisomere die Konfigurationen:

R·N ⋅⋅ Me·O·N Normaldiazotat syn-Diazotat	und	R·N ⋅⋅ N·O·Me Isodiazotat anti-Diazotat

Von den den beiden Metalldiazotaten zugrundeliegenden Hydroxyden sind nur die den Isodiazotaten (anti-Diazotaten) entsprechenden Isodiazohydroxyde (anti-Diazohydroxyde, anti-Diazohydrate) R·N:N·OH in freiem Zustand isolierbar (vgl. BAMBERGER, *B.* **29**, 449,

450; HANTZSCH, *A.* **325**, 251; HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45** [1912], 3032, 3035). Als Pseudosäuren der Isodiazotate sind die in einzelnen Fällen isolierten primären Nitrosamine R·NH·NO (z. B. 4-Nitro-phenylnitrosamin) zu betrachten (vgl. HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2964; HANTZSCH, *B.* **45** [1912], 3036; **63** [1930], 1280).

HANTZSCHS sterische Deutung der isomeren Diazotate ist von verschiedenen Autoren angefochten worden; vgl. BAMBERGER, *B.* **27**, 2582; **28**, 225, 444; *B.* **29**, 446, 1383, 1388; **33**, 1957; BAMBERGER, J. MÜLLER, *A.* **313**, 97; BAMBERGER, *B.* **36**, 4054; v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **28**, 176; BRÜHL, *Ph. Ch.* **25**, 606; BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] **53**, 178; **54**, 319; **55**, 481; DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 273; ARMSTRONG, ROBERTSON, *Soc.* **87**, 1280; CAIN, *Soc.* **91**, 1049; *B.* **41**, 4192; **42**, 1210. Eine Verteidigung der sterischen Formulierung gegenüber diesen Angriffen findet sich bei HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazo-Verbindungen [Berlin 1921], S. 8—18, 30—35. Neuerdings (nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs) wurde auch von ANGELI und seinen Mitarbeitern die Isomerie der Diazotate als Strukturisomerie gedeutet. ANGELI behält für die Isodiazohydroxyde und Isodiazotate die Formeln R·N:N·OH und R·N:N·O·Me bei, drückt aber die Konstitution von Normaldiazohydroxyden bezw. Normaldiazotaten durch die Formeln R·N(:O):NH und R·N(:O):N·Me aus (vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **26** I [1917], 211; *G.* **51** I [1921], 41; PIERONI, *R. A. L.* [5] **30** II [1921], 374; ANGELI, *R. A. L.* [5] **31** I [1922], 283; **32** I [1923], 539; *B.* **59** [1926], 1400; *G.* **60** [1930], 352; *B.* **63** [1930], 1979; ANGELI, JOLLES, *G.* **61** [1931], 397). Zur Diskussion dieser Auffassung s. (außer dem Werk von HANTZSCH, REDDELIEN): HANTZSCH, *B.* **60** [1927], 667; ANGELI, *R. A. L.* [6] **7** [1928], 699; HANTZSCH, *B.* **62** [1929], 1238; ANGELI, *R. A. L.* [6] **9** [1929], 933; *B.* **62**, 1924; ANGELI, JOLLES, *B.* **62**, 2099; HANTZSCH, *B.* **63** [1930], 1270; ANGELI, *B.* **63**, 1977; HANTZSCH, STRASSER, *B.* **64** [1931], 655; ANGELI, JOLLES, *G.* **61** [1931], 397. — Nach CAMBI, *R. A. L.* [6] **5** I [1927], 837 (vgl. auch CAMBI, SZEGÖ, *B.* **61** [1928], 2081; BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **9** [1929], 1120; *B.* **62**, 2102) läßt sich eine Strukturisomerie der beiden Diazotate in Form der Anionen derart ausdrücken, daß für die Normaldiazotate die tautomeren Formen [R·N(:O):N]′ oder [R·N(·O)⫶N]′, für die Isodiazotate [R·N:N(:O)]′ oder [R·N:N·O]′ in Betracht zu ziehen sind (vgl. dagegen HANTZSCH, *B.* **62**, 1235; **63**, 1271, 1276). — Über eine Formulierung der isomeren Diazotate, die auf der Annahme des Auftretens zweier Formen des Stickstoffatoms (einer normalen und einer deformierten) in den Verbindungen mit dreiwertigem Stickstoff beruht, vgl. SWIĘTOSŁAWSKI, *Bl.* [4] **35** [1924], 137, Anm. 2; *B.* **62**, 2039; *A.* **491** [1931], 273; vgl. dagegen MEISENHEIMER, THEILACKER, *A.* **469** [1929], 143; ANGELI, *G.* **60**, 381; HANTZSCH, *B.* **63**, 1282; *A.* **491**, 284.

Untersuchungen über die Bildungsgeschwindigkeit von Diazoniumsalzen aus Aminen: HANTZSCH, SCHÜMANN, *B.* **32**, 1691; SCHÜ., *B.* **33**, 527. Einfluß von Substituenten auf die Bildung von Diazoniumsalzen aus Aminen: CLAUS, *J. pr.* [2] **51**, 410; CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 48; ODDO, AMPOLA, *G.* **26** II, 542; *R. A. L.* [5] **5** II, 315; *C.* **1897** I, 55. Vergleichende Untersuchungen über die Farbe von Diazoniumsalzen (Chloriden, Bromiden, Jodiden, Rhodaniden) in festem Zustand und in wäßr. Lösung, über die Beziehungen zwischen der Farbe und der Explosibilität, ferner über den Einfluß der Kernsubstituenten und der Temperatur auf die Farbe und Explosibilität: HANTZSCH, *B.* **33**, 2179; EULER, HANTZSCH, *B.* **34**, 4168. Über den Einfluß von kernständigen Substituenten (Halogenatomen, Nitrogruppen, Carboxylgruppen, Alkylgruppen) auf die Beständigkeit von Diazoniumsalzen vgl. ODDO, AMPOLA, *G.* **26** II, 545; *R. A. L.* [5] **5** II 317; *C.* **1897** I, 55. Einfluß von Kernsubstituenten auf die Lichtempfindlichkeit von Diazoniumsalzen: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1668; vgl. EULER, *A.* **325**, 303, 304. Einfluß von Substituenten auf die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoniumsalze: EULER, *A.* **325**, 301, 304. Untersuchungen über Umwandlung von kernbromierten Diazoniumchloriden in kernchlorierte Diazoniumbromide und Einfluß der Substituenten, der Temperatur und des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit dieser Atomwanderung: HANTZSCH, *B.* **30**, 2336; HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 505; HANTZSCH, *B.* **36**, 2069. Untersuchungen über die Umwandlung von kernhalogenierten Diazoniumrhodaniden in kernrhodanierte Diazoniumhalogenide: HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 947; HIRSCH, *B.* **31**, 1253.

Die aromatischen Diazoverbindungen finden in größtem Maße Verwendung zur Herstellung der Azofarbstoffe. Im allgemeinen werden sie für diesen Zweck nur in Lösung hergestellt. Über Verfahren zur Gewinnung haltbarer Diazoverbindungen in fester Form vgl.: Höchster Farbw., D. R. P. 85387, 89437, 94495; *Frdl.* **4**, 673, 675, 676; CASSELLA & Co., D. R. P. 97933; *Frdl.* **5**, 482; *C.* **1898** II, 742; BECKER, D. R. P. 80652, 81039, 86367, 89998; *Frdl.* **4**, 676, 678, 679, 681; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 88949, 92237, 94280; *Frdl.* **4**, 679, 680, 682; BAYER & Co., D. R. P. 92169, 93305; *Frdl.* **4**, 684, 685. Verwendung der aromatischen Diazoverbindungen im photographischen Kopierverfahren (Diazotypieverfahren): GREEN, CROSS, BEVAN, *B.* **23**, 3131; **34**, 2495; D. R. P. 56606; *Frdl.* **2**, 559; RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1669; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 82239; s. WINTHER, Zusammenstellung

der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, Bd. I [Gießen 1908], S. 1365; SCHOEN, D. R. P. 111416; *C.* **1900** II, 605; vgl. FEER, D. R. P. 53455; *Frdl.* **2**, 558; J. M. EDER, Ausführliches Handbuch der Photographie, 4. Aufl., Bd. 4, Teil 2 [Halle 1926], S. 469.

Zum Nachweis der Diazoverbindungen versetzt man die wäßr. Lösung derselben mit überschüssigem Kaliumdisulfit, erhitzt zum Kochen, neutralisiert mit Kalilauge und gibt FEHLINGsche Lösung hinzu; die aus den Diazoverbindungen entstandenen hydrazinsulfonsauren Salze bewirken die sofortige Ausscheidung von Kupferoxydul; etwa vorhandenes Hydroxylamin zerstört man vorher durch Kochen der alkal. Lösung (E. FISCHER, *A.* **190**, 83). Zur Unterscheidung von Normal- und Iso-diazotaten durch ihr Verhalten gegen Zinnoxydulnatronlösung vgl. HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2065. Zur Trennung von Normal- und Iso-diazotaten mittels β-Naphthol vgl. EULER, *B.* **36**, 2504, 2505; HANTZSCH, *B.* **36**, 3101. Zur quantitativen Bestimmung von Diazoverbindungen durch Messung des Stickstoffgehaltes vgl.: TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2045; HANTZSCH, *B.* **33**, 2528; O. SCHMIDT, *B.* **39**, 614, durch Titration mit β-Naphthol vgl.: SCHWALBE, *B.* **38**, 3072; BUCHERER, *Z. Ang.* **20**, 880.

Diazooxyde, Diazoanhydride R·N:N·O·N:N·R sind als Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution im Anschluß an die entsprechenden Diazo-Verbindungen $R\cdot N_2\cdot OH$ abgehandelt, da ihre Zusammensetzung und Konstitution in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BAMBERGER, *B.* **53**, 2316, in Frage gestellt wird.

Diazoäther R·N:N·O·R′ sind als funktionelle Derivate von Diazohydroxyden R·N:N·OH eingeordnet. Sie sind nur in einer Form bekannt. Zur Frage der Konfiguration vgl. HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 232; HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen S. 57, 75, 76; HANTZSCH, *B.* **62** [1929], 1239; vgl. dagegen ANGELI, *R. A. L.* [5] **32** I [1923] 539; *B.* **62** [1929], 1928.

Diazothioäther R·N:N·S·R′ sind als Abkömmlinge von Schwefelanalogen der entsprechenden Diazohydroxyde R·N:N·OH abgehandelt. Sie sind nur in einer Form bekannt. Zur Frage der Konfiguration vgl. HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3239; HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazo-Verbindungen, S. 62.

Diazosulfone $R\cdot N:N\cdot SO_2\cdot R$, syn- und anti-Diazosulfonsäuren $\begin{matrix}R\cdot N\\ \ddot{}\\ HO_3S\cdot N\end{matrix}$ und $\begin{matrix}R\cdot N\\ \ddot{}\\ N\cdot SO_3H\end{matrix}$, Diazocarbonsäuren $R\cdot N:N\cdot CO_2H$ sowie syn- und anti-Diazocyanide $\begin{matrix}R\cdot N\\ \ddot{}\\ NC\cdot N\end{matrix}$ und $\begin{matrix}R\cdot N\\ \ddot{}\\ N\cdot CN\end{matrix}$ sind in die Klasse der Azoverbindungen eingeordnet.

A. Monodiazo-Verbindungen.

1. Monodiazo-Verbindung $C_nH_{2n}ON_2$.

„Diazomenthan" $C_{10}H_{20}ON_2 = C_{10}H_{19}\cdot N_2\cdot OH$. Über „Diazomenthan" vgl. die Angaben im Artikel N.N-Dibrom-l-menthylamin, Bd. XII, S. 28.

2. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_2$.

1. Diazobenzol $C_6H_6ON_2$.

Benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_6ON_2 = C_6H_5\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ und seine Salze.

Bildung.

Benzoldiazoniumsalze entstehen: Beim Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure (entwickelt aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) in eine gut gekühlte Suspension von salpetersaurem Anilin in Wasser oder von schwefelsaurem Anilin in schwefelsäurehaltigem Wasser oder in eine alkoh. Lösung von Anilin (GRIESS, *A.* **137**, 41; *Soc.* **20**, 38). Beim Hinzufügen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrit zu einer 2 Mol.-Gew. Salpetersäure enthaltenden wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin unter Kühlung (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* **8**,

1073). Beim Hinzufügen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit zu einer mit Eis vermischten Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin in überschüssiger, mit Wasser verdünnter Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **23**, 1220). Beim Zusatz von Natriumnitrit zur Lösung von Anilin in überschüssiger wäßriger Überchlorsäure unter Kühlung (VORLÄNDER, *B.* **39**, 2714; K. A. HOFMANN, ARNOLDI, *B.* **39**, 3147) oder in überschüssiger verdünnter Essigsäure (ALTSCHUL, *J. pr.* [2] **54**, 508). Durch Lösen von Anilin in Nitrosylschwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Eiswasser (WITT, *B.* **42**, 2954). Bei der Einw. von Amylnitrit auf eine alkoholisch-salzsaure Lösung von Anilin bei 5° (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2053; vgl. HANTZSCH, *B.* **28**, 680; HIRSCH, *B.* **30**, 1149; HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3338; BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **36**, 136). Bei Einw. von Amylnitrit auf Anilin in absol. Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (KNOE., *B.* **23**, 2995; **28**, 2049). Beim Behandeln von salzsaurem Anilin mit Amylnitrit in überschüssigem Eisessig bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur (HANTZSCH, JO., *B.* **34**, 3338). Beim Zusatz von Amylnitrit zu einer Lösung von Anilin und Oxalsäure in absol. Alkohol unter Kühlung (KNOE., *B.* **28**, 2059). Bei der Einw. von 7 Tln. Zinkstaub und 34 Tln. Salzsäure (D: 1,16) auf eine abgekühlte Lösung von 15,5 Tln. salpetersaurem Anilin in 500 Tln. Wasser (MÖHLAU, D. R. P. 25146; *Frdl.* **1**, 545). Beim Einleiten von Stickoxyd in eine Lösung von Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in Chloroform (BAM., *B.* **30**, 512). Beim Stehen von N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) in äther. Lösung (BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3591). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische oder eisessigsaure Lösung von N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 237). Beim Versetzen einer benzolischen Lösung von α-Phenylnitrosamino-triphenylmethan (Bd. XII, S. 1345) mit Platinchlorid (ELBS, *B.* **17**, 704). Beim Versetzen einer gesättigten, auf 30° abgekühlten Lösung von benzol-anti-diazosulfonsaurem Kalium (S. 34) mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, *A.* **199**, 304 Anm.; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1715). Bei der Einw. von Salzsäure auf eine äther. Lösung von Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219), neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **31**, 576). Bei der Einw. einer wäßr. Lösung von 0,8 g Natriumnitrit auf eine Lösung von 1,6 g Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) in 5 g Eisessig, neben Nitrosobenzol, oder beim Hinzufügen von Amylnitrit zu einer äther. Lösung des Phenylnitrosohydroxylamins (BAM., *B.* **31**, 581, 582). Neben anderen Verbindungen, beim Stehen einer Lösung von 5 g Phenylnitrosohydroxylamin in 30 ccm Benzol bei 0—5° (BAM., *B.* **31**, 579). Beim Versetzen einer verdünnten essigsauren Lösung des Phenylisonitrosohydroxylamin-methyläthers (Syst. No. 2219) mit Zinkstaub bei 0° (BAM., *B.* **31**, 577, 585). Bei der Einw. von 0,5 g Natriumnitrit auf 1 g Phenylnitramin (Diazobenzolsäure; Syst. No. 2219), gelöst in ca. 50%iger Essigsäure, unter Eiskühlung oder beim Behandeln von Phenylnitramin mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) oder mit Amylnitrit in äther. Lösung (BAM., *B.* **30**, 1248, 1249). Bei der Reduktion von Phenylnitramin mit Zinkstaub und Essigsäure, neben anderen Produkten (BAM., LANDSTEINER, *B.* **26**, 491; BAM., *B.* **30**, 1250 Anm. 1). Beim Behandeln von Diazobenzolsäure-methyläther (Syst. No. 2219) mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung (BAM., *B.* **30**, 1249). Bei allmählichem Eingießen einer wäßr. Lösung von schwefelsaurem Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) in eine wäßr. Aufschlämmung von überschüssigem gelben Quecksilberoxyd, neben wenig Azidobenzol (Bd. V, S. 276) (E. FISCHER, *A.* **190**, 99). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in Wasser, in Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung (THIELE, *B.* **41**, 2807). Bei der Einw. von 4—6 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf salzsaures Phenylhydrazin in Gegenwart von überschüssiger verdünnter Salzsäure (ALTSCHUL, *J. pr.* [2] **54**, 505). Beim Einleiten von Chlor in eine absolut-alkoholische Lösung von Phenylhydrazin unter Kühlung mit fester Kohlensäure oder in eine durch Zusatz von Eis gekühlte Lösung des Phenylhydrazins in Eisessig (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 854). Beim Eingießen einer mit Eis versetzten Lösung von 9,6 g Brom in 10 ccm Eisessig in eine mit Eis versetzte Lösung von 6 g Phenylhydrazin in 10 ccm Eisessig (CHAT., *Soc.* **95**, 864; vgl. CHAT., *Soc.* **93**, 855). Bei der Einw. von Acetylchlorid, Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid auf Thionyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 414) (MICHAELIS, RUHL, *A.* **270**, 116, 117, 118). Bei der Einw. einer Lösung von Brom in Äther oder Schwefelkohlenstoff auf eine äther. Lösung von Thionyl-phenylhydrazin (MICH., *B.* **22**, 2229). Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) in eine verdünnte ätherische Lösung von α-Nitroso-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 416) (RÜGHEIMER, *B.* **33**, 1718). Beim Behandeln einer äther. Lösung von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) mit einer äther. Bromlösung (GRIESS, *A.* **121**, 263; **137**, 48; *Soc.* **20**, 43) oder mit Bromwasserstoffsäure (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 715). Beim Einleiten von salpetersäurehaltigen nitrosen Gasen in eine äther. Lösung von Diazoaminobenzol unter Kühlung (GRIESS, *A. Spl.* **1**, 102; **121**, 264; **137**, 42; *Soc.* **20**, 39). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Pikrinsäure (Bd. VI, S. 265) auf 1 Mol.-Gew. Diazoaminobenzol in 96 volumprozentigem Alkohol (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18** II, 92) oder beim Behandeln von Benzoldiazopiperidid (Syst. No. 3038) mit Pikrinsäure in äther. Lösung (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 893). Beim Vermischen einer Lösung von nitrosen Gasen in Chloroform mit einer

Vgl. S. 426 bis 428.

Chloroformlösung von Diphenylquecksilber $Hg(C_6H_5)_2$ (Syst. No. 2340) bei ca. —15°, neben wenig Nitrosobenzol und Phenylquecksilbernitrat (Syst. No. 2347) (BAMBERGER, *B.* **30**, 511).

Das freie Benzoldiazoniumhydroxyd kann nur in Lösung erhalten werden, und zwar durch Zerlegen von reinem Benzoldiazoniumchlorid mit Silberoxyd in wäßr. Lösung unter Eiskühlung oder von reinem Benzoldiazoniumsulfat mit der berechneten Menge Barytwasser bei 0° (HANTZSCH, *B.* **31**, 341, 342; vgl. H., *B.* **63** [1930], 1277).

Darstellung.

Für synthetische Operationen stellt man im Laboratorium und in der Technik im allgemeinen nur Benzoldiazoniumsalzlösungen durch Diazotieren von Anilin mit Natriumnitrit in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure dar. Zur Darstellung solcher Lösungen vgl. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 222, 230, 235, 246; FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 117.

Darstellung von Diazoniumsalzen in fester Form. (Vgl. auch die Angaben bei den einzelnen Salzen, S. 431 bis 433). Zur Darstellung des festen Chlorids suspendiert man 50 g salzsaures Anilin in der dreifachen Menge Eisessig und versetzt allmählich unter Umrühren mit etwas mehr als der berechneten Menge Amylnitrit bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur; wenn eine Probe mit Natriumacetat keine gelbe Färbung mehr gibt, fällt man durch Äther aus (HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3338). — Zur Darstellung von festem Perbromid diazotiert man 5 g Anilin, gemischt mit 15 g konz. Salzsäure und 30 g zerstoßenem Eis, mit einer abgekühlten Lösung von 5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser und 2 Tropfen Salzsäure und fügt unter Rühren und Außenkühlung eine Lösung von 14,85 g Brom und 8,9 g Kaliumbromid in 17,8 ccm Wasser hinzu (BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2609). — Das Sulfat erhält man in fester Form analog dem Chlorid, wenn man schwefelsaures Anilin in Eisessig bei Anwesenheit der berechneten Menge Schwefelsäure mit Amylnitrit diazotiert; die Krystallabscheidung wird durch Äther bewirkt, nachdem dem Eisessiggemisch zuvor etwas Alkohol zugefügt war (HANTZSCH, JO.) Oder man löst 15 g Anilin in 140 g absol. Alkohol, versetzt vorsichtig mit 30 g konz. Schwefelsäure und fügt bei höchstens 35° 20 g Amylnitrit hinzu (KNOEVENAGEL, *B.* **23**, 2995; **28**, 2049). — Zur Darstellung von festem Nitrat versetzt man 20 g Anilin unter guter Kühlung mit ausgekochter Salpetersäure (D: 1,41), die mit der Hälfte ihres Volumens Wasser verdünnt ist, bis die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt; man saugt ab, wäscht mit wenig Wasser, pulverisiert 5 g des feuchten Salzes, übergießt mit etwas Wasser, kühlt in Eiswasser und leitet aus stückförmigem Arsentrioxyd und gewöhnlicher Salpetersäure entwickelte nitrose Gase ein, bis alles salpetersaure Anilin verschwunden ist, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf; man gießt die Reaktionsflüssigkeit in das 3-fache Vol. absol. Alkohols und fügt Äther hinzu (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 8. Aufl. [Braunschweig 1908], S. 12). Das Nitrat läßt sich auch darstellen, wenn man zu einer kalt gesättigten alkoholischen, durch Zusatz von etwas konz. Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Anilin unter Kühlung mit Eiswasser etwas mehr als die berechnete Menge Amylnitrit fügt; man scheidet das Salz durch Äther ab (KNOEVENAGEL, *B.* **23**, 2996).

Physikalische Eigenschaften.

Die wäßr. Lösung des freien Benzoldiazoniumhydroxyds reagiert stark alkalisch (HANTZSCH, *B.* **31**, 341). Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration einer Benzoldiazoniumhydroxydlösung durch Verseifung von Äthylacetat bei 0°: DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1635. Elektrolytische Dissoziationskonstante k des Benzoldiazoniumhydroxyds bei 0°: $1,23 \times 10^{-3}$ (DA., HANTZSCH, *B.* **31**, 1631). Elektrische Leitfähigkeit von Benzoldiazoniumsalzen: DA., HANTZSCH, *B.* **31**, 1626, 1628. Elektrochemische und calorimetrische Untersuchungen an mit wechselnden Mengen Natronlauge versetzten Benzoldiazoniumhydroxyd- bezw. Benzoldiazoniumchlorid-Lösungen: DA., HANTZSCH, *B.* **31**, 1639, 1646. Nach DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1612 enthält eine Benzoldiazoniumhydroxydlösung dissoziiertes Benzoldiazoniumhydroxyd im Gleichgewicht mit nichtdissoziiertem Benzol-normaldiazohydroxyd bezw. dem hydratischen Zwischenprodukt $C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot NH \cdot OH$.

$$[C_6H_5 \cdot N(\vdots N)]^{\cdot} + OH' \rightleftharpoons \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot OH \\ | \\ HO \cdot NH \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \\ \| \\ HO \cdot N \end{array};$$ dieses Gleichgewicht wird durch Säuren einseitig im Sinne des Benzoldiazoniumhydroxyds (Bildung von Benzoldiazoniumsalzen), durch überschüssige Alkalien einseitig im Sinne des Benzol-normaldiazohydroxyds (Bildung von Benzol-normaldiazotaten) verschoben.

Übergang in Normaldiazotat.

Benzoldiazoniumchlorid wird durch konz. Kalilauge bei niedriger Temperatur in Kaliumbenzol-normaldiazotat übergeführt (SCHRAUBE, zit. bei BAMBERGER, *B.* **29**, 461; vgl. SCHRAU., C. SCHMIDT, *B.* **27**, 520; BAM., J. MÜLLER, *A.* **313**, 126; DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1619, 1621).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 435.

Vgl. S. 426 bis 428.

Benzoldiazoniumsalze.

Saures Fluorid. Vgl. darüber HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2059. — Chlorid $C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* und *Darst.* s. S. 429 und S. 430. Farblose Nadeln (aus Alkohol durch Äther) (KNOEVENAGEL, *B.* **23**, 2997; vgl. HANTZSCH, *B.* **28**, 680; HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3338). Zerfließt an der Luft unter Zersetzung; ist dagegen an trockner Luft im Dunkeln ziemlich beständig; das trockne Salz explodiert beim Erhitzen oder durch Schlag (KNOE., *B.* **23**, 2997; **28**, 2053; vgl. auch ODDO, *G.* **25** I, 329; HANTZSCH, *B.* **30**, 2342 Anm.). Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Eisessig, löslich in absol. Alkohol und in Aceton, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol (KNOE., *B.* **23**, 2997; **28**, 2053). Kryoskopisches Verhalten in wäßr. Lösung: GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 3221; in Eisessig: HANTZSCH, *B.* **31**, 2057. Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung, in absol. Alkohol, in Gegenwart von Salzsäure und Jodwasserstoffsäure: DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1626. Reagiert in wäßr. Lösung neutral (HANTZSCH, *B.* **28**, 681, 1737). Die wäßr. Lösung des Salzes ist bei 0^0 sehr haltbar (HANTZSCH, *B.* **33**, 2529). — Bromid $C_6H_5\cdot N_2\cdot Br$. *B.* s. S. 429. Entsteht auch aus Benzoldiazoniumperbromid durch Einw. von Aceton (BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2610) oder von Phenylhydrazin in absol. Alkohol oder in Eisessig bei 0^0 (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 959). Weiße Blättchen (aus Alkohol durch Äther) (GRIESS, *A.* **137**, 49; *Soc.* **20**, 43). F: 109^0 (Zers.); ist beständig (BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2610). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (GRIESS). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung, auch bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure: DA., HANTZSCH, *B.* **31**, 1626. — Dichloridbromid $C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl_2Br$. *B.* Aus Benzoldiazoniumperbromid und Chlor in Chloroform (HANTZSCH, *B.* **28**, 2760). Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol); F: 63^0; zerfließt an feuchter Luft. — Chloriddibromid $C_6H_5\cdot N_2\cdot ClBr_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf eine Suspension von trocknem Benzoldiazoniumchlorid in Chloroform (HANTZSCH, *B.* **28**, 2760). Rotgelbes Krystallpulver; F: 61^0; sehr unbeständig. — Tribromid, Perbromid $C_6H_5\cdot N_2\cdot Br_3$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **28**, 2755; **32**, 3135; **33**, 2170 Anm.; DIMROTH, *B.* **40**, 2386; BÜ., SCHMA., *B.* **41**, 2608. *B.* u. *Darst.* s. S. 429, 430. Entsteht auch beim Versetzen einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit wäßr. Brom-Bromkalium-Lösung (BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* 41, 2609) sowie bei Zusatz einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung von Benzoldiazoniumnitrat (GRIESS, *A.* **137**, 50; *Soc.* **20**, 44) oder von Benzoldiazoniumsulfat (SAUNDERS, *Am.* **13**, 487). Orangegelbe Tafeln (CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 865). F: $63,5^0$ (Zers.) (MICHAELIS, *B.* **22**, 2230). Verpufft nur schwach beim Erhitzen (GRIESS). Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (GRIESS). Ist im trocknen Zustand beständig (GRIESS; BÜ., SCHMA.), zersetzt sich aber an feuchter Luft unter Bildung von 2.4.6-Tribrom-phenol (CHAT.; BÜ., SCHMA.). Zersetzt sich auch rasch in Gegenwart von Alkohol (GRIESS). Geht beim Stehen im Vakuum über Natronkalk allmählich in Benzoldiazoniumbromid über (CHAT.); dieses bildet sich auch bei anhaltender Behandlung mit Äther (GRIESS). Wird von wäßriger schwefliger Säure leicht unter Bildung von Benzoldiazoniumsulfat gelöst (GRIESS). Erhitzt man das Salz vorsichtig mit Soda, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von Brombenzol (GRIESS). — Jodid. Vgl. darüber HANTZSCH, *B.* **28**, 683. — Dichloridjodid $C_6H_5\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Durch Einw. von Jodmonochlorid auf Benzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, *B.* **28**, 2759). Beim Stehen des Chloriddijodids $C_6H_5\cdot N_2\cdot ClI_2$ (s. u.) mit Alkohol (HANTZSCH). Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol); F: 86—87^0 (Zers.) (H.), 80^0 (Zers.); schwer löslich in Wasser (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Unlöslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in Essigester (H.). Zersetzt sich allmählich unter Bildung von Chlorbenzol und Jodbenzol (FR.). — Chloridbromidjodid $C_6H_5\cdot N_2\cdot ClBrI$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Jodmonobromid oder aus Benzoldiazoniumbromid und Jodmonochlorid (HANTZSCH, *B.* **28**, 2760). Goldgelbe Nadeln; F: 80—81^0. — Dibromidjodid $C_6H_5\cdot N_2\cdot Br_2I$. *B.* Aus Benzoldiazoniumbromid und Jodmonobromid (HANTZSCH, *B.* **28**, 2759). Aus Benzoldiazoniumperbromid und Jod (H.). Durch Zersetzung des Benzoldiazoniumbromiddijodids in alkoh. Lösung (H.). Braune Krystalle; zersetzt sich bei 77^0. — Chloriddijodid $C_6H_5\cdot N_2\cdot ClI_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und der berechneten Menge alkoh. Jodlösung (HANTZSCH, *B.* **28**, 2759). Dunkelviolette Nadeln; F: 67^0; wird von Wasser sofort in Benzoldiazoniumchlorid und Jod zerlegt. — Bromiddijodid $C_6H_5\cdot N_2\cdot BrI_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumbromid und alkoh. Jodlösung in der Kälte (HANTZSCH, *B.* **28**, 2759). Braunrote Nadeln. Zersetzt sich mit Wasser unter Abspaltung des Jods. — Perchlorat $C_6H_5\cdot N_2\cdot O\cdot ClO_3$. *B.* s. S. 429. Entsteht auch durch Vermischen einer $10^0/_0$igen Benzoldiazoniumchloridlösung mit verd. Perchlorsäurelösung (VORLÄNDER, *B.* **39**, 2714). Weiße doppelbrechende Nadeln (VOR.; K. A. HOFMANN, ARNOLDI, *B.* **39**, 3147). Löslich in 70 Tln. Wasser von 0^0, weniger löslich in Gegenwart von freier Perchlorsäure (HOF., ARN.). Explodiert in feuchtem Zustand beim Reiben oder Stoßen, in trocknem Zustand sehr heftig schon bei leichtem Stoß (VOR.; HOF., ARN.). Explodiert nicht beim Erwärmen mit der Mutterlauge oder mit verd. Schwefelsäure (VOR.). Ist sowohl im trocknen als im feuchten Zustande haltbarer als das Nitrat (VOR.). — Sulfat $C_6H_5\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* und *Darst.* s. S. 428, 429, 430. Weiße Prismen (aus wäßr. Lösung durch Alkohol + Äther); hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser,

Vgl. S. 426 bis 428.

sehr schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Äther; verpufft bei etwa 100° (GRIESS, *A.* **137**, 48; *Soc.* **20**, 43). Läßt sich durch Schlag nur schwer zur Explosion bringen (KNOEVENAGEL, *B.* **23**, 2996). Kryoskopisches Verhalten in absol. Schwefelsäure: HANTZSCH, *Ph. Ch.* **61**, 278; vgl. HANTZSCH, *B.* **63** [1930], 1786. Beim Erhitzen von trocknem Benzoldiazoniumsulfat mit Toluol resultiert Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 392). — Nitrat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* und *Darst.* s. S. 428, 429, 430. Weiße Nadeln (aus alkoholisch-wäßriger Lösung durch Äther) (GRIESS, *A.* **137**, 44; *Soc.* **20**, 40). D: 1,37 (BERTHELOT, VIEILLE, *Bl.* [2] **37**, 386). Äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol (GRIESS). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 783,9 Cal., bei konstantem Druck: 782,9 Cal. (BERTH., VIEILLE). Elektrische Leitfähigkeit: DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1628. Läßt sich ziemlich lange ohne wesentliche Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren (GRIESS; BAMBERGER, *B.* **31**, 579; vgl. VORLÄNDER, *B.* **39**, 2715). Explodiert im trocknen Zustande bei gelindem Erhitzen weit heftiger als Knallquecksilber (Bd. I, S. 722) (GRIESS; BERTH., VIEILLE; KNOEVENAGEL, *B.* **23**, 2996). Reagiert in wäßr. Lösung neutral (BAMBERGER, *B.* **27**, 3417; HANTZSCH, *B.* **28**, 1737). Beim Erhitzen von trocknem Benzoldiazoniumnitrat mit trocknem Toluol entsteht wesentlich 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 390). Zersetzung von Benzoldiazoniumnitrat durch Methylalkohol s. S. 440 und durch Äthylalkohol s. S. 441.

Cyanid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN = C_6H_5 \cdot N(:N) \cdot CN$. Vgl. hierzu HANTZSCH, *B.* **33**, 2178. (Das isomere Benzoldiazocyanid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot CN$ s. S. 23). — Oxalat. B. s. S. 429. Weiße Nadeln (aus Methylalkohol durch Äther); ist an der Luft zerfließlich und zersetzt sich selbst beim Aufbewahren in trockner Luft schon nach kurzer Zeit; verpufft beim Erhitzen und explodiert durch Schlag; löslich in Eisessig, ziemlich löslich in Alkohol, leichter in Methylalkohol (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2059). — Carbonat. Vgl. hierzu HANTZSCH, *B.* **28**, 1741; HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2530 Anm. — Rhodanid. *B.* Man vermischt eine absolut-alkoholische Lösung von Benzoldiazoniumchlorid unter Kühlung mit einer absolut-alkoholischen Lösung der berechneten Menge Kaliumrhodanid, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid ab und versetzt mit viel Äther (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 948). Gelbe Masse. Ist in festem Zustand stark explosiv und unbeständig; die wäßr. Lösung ist tagelang bei gewöhnlicher Temperatur beständig. — Pikrat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* s. S. 429. Entsteht auch durch Vermischen der wäßr. Lösungen von Benzoldiazoniumnitrat und Natriumpikrat (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 894; vgl. auch STEBBINS, *B.* **13**, 43). Gelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol (BAE., JAE.). Zersetzt sich beim Erhitzen in kleinen Mengen bei 95—100°; verpufft bei raschem Erhitzen in größeren Quantitäten (BAE., JAE.; vgl. auch STEB.; CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18** II, 92). — Salz der Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2). Vgl. hierzu HANTZSCH, *B.* **31**, 640. — Benzolthiosulfonat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus konz. Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 81) bei einer 5° nicht übersteigenden Temperatur (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 385; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Goldgelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 75° (TROE., EW.). Löslich in Wasser (DY., HANTZSCH). — p-Toluolthiosulfonat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln; zersetzt sich bei 88—89° (TROE., EW., *J. pr.* [2] **62**, 386; vgl. DY., HA., *B.* **35**, 269). — α-Naphthalinthiosulfonat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Gelbe Nädelchen, die beim Trocknen zerfallen. Zersetzt sich bei 95—96° (TROE., EW., *J. pr.* [2] **62**, 387; vgl. DY., HA., *B.* **35**, 269). — β-Naphthalinthiosulfonat $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. Weißgelbe Blättchen, die sich beim Aufbewahren braun färben; zersetzt sich bei 79—80°; löslich in Äther (TROE., EW., *J. pr.* [2] **62**, 387; vgl. DY., HA., *B.* **35**, 269).

$C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br + 2CuBr$. *B.* Aus Benzoldiazoniumbromid und einer Lösung von Kupferbromür in der gerade hinreichenden Menge Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (HANTZSCH, *B.* **28**, 1752). Rotgelbe Nadeln (H.; vgl. H., BLAGDEN, *B.* **33**, 2544). — $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Benzoldiazoniumnitrat mit einer Goldchloridlösung (GRIESS, *A.* **137**, 52; *Soc.* **20**, 45). Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol; zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol vollständig. — $2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2 + Hg(NO_2)_2$. *B.* Aus konz. Lösungen von Benzoldiazoniumnitrat und Kaliumquecksilbernitrit unter Kühlung (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2551). Hellgelbe Krystalle. F: 76°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzlich. — $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. *B.* Beim Vermischen konzentrierter Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid und Quecksilberchlorid unter Kühlung (HANTZSCH, *B.* **28**, 1743). Weiße Nadeln. Zersetzt sich bei 122°. Scheint auch mit 1 H_2O zu krystallisieren (H.). — $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + 2Hg(CN)_2 + H_2O$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von Quecksilbercyanid (HANTZSCH, *B.* **28**, 1744). Nadeln. Verpufft bei 107°. — $2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + SnCl_4$. *B.* Man versetzt eine salzsaure Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit einer Lösung von Zinnchlorid (GRIESS, *B.* **18**, 965). Weiße Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Äther; zersetzt sich beim Erhitzen. — Salz der Ferricyanwasserstoffsäure $[C_6H_5 \cdot N_2]_3H_3[Fe(CN)_6]_2$. Krystalle. Sehr beständig (GRIESS, *B.* **12**, 2120). — Salz der Nitroprussidwasser-

stoffsäure $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot H[Fe(CN)_5(NO)] + H_2O$. Krystalle. Sehr beständig (GRIESS, *B.* **12**, 2120). — Chloroplatinat $2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Beim Fällen eines Benzoldiazoniumsalzes mit salzsäurehaltigem Platinchlorid (GRIESS, *A.* **137**, 52; *Soc.* **20**, 44; ELBS, *B.* **17**, 704; MICHAELIS, RUHL, *A.* **270**, 117). Gelbe Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; verpufft beim Erhitzen; erhitzt man das feste Salz zur Vermeidung der Verpuffung in Mischung mit 10 Tln. Soda vorsichtig, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von Chlorbenzol (GRIESS). — Bromoplatinat. *B.* Durch Zusatz von Platinbromid zu einer wäßr. Lösung des Benzoldiazoniumnitrats (GRIESS, *A.* **137**, 90 Anm.; *Soc.* **20**, 64 Anm.). Krystallinischer gelbroter Niederschlag. Erhitzt man das feste Salz zur Vermeidung der Verpuffung in Mischung mit Soda vorsichtig, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von Brombenzol.

Benzol-normaldiazohydroxyd, Benzol-syn-diazohydroxyd (Benzol-normaldiazohydrat, Benzol-syn-diazohydrat) $C_6H_6ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \\ HO \cdot N \end{matrix}$ (nur in Form von Salzen bekannt).

Bildung.

Benzol-normaldiazotate entstehen aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) und Hydroxylamin in Gegenwart von Alkali (nachgewiesen durch Entstehung von Benzolazo-β-naphthol bei Anwesenheit von β-Naphthol) (BAMBERGER, *B.* **28**, 1219; HANTZSCH, *B.* **38**, 2056, 2058; vgl. BAM., *B.* **42**, 3582 Anm. 1). Bei der Einw. von Natriumamid auf Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) (BAMBERGER, WETTER, *B.* **37**, 629). Bei der Einw. von 50%iger Kalilauge auf N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) bei gewöhnlicher Temperatur (BAM., *B.* **27**, 915; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81204; *Frdl.* **4**, 664; BAM., J. MÜLLER, *A.* **313**, 126). Bei der Einw. von Kaliumäthylat auf N-Nitroso-acetanilid in äther. Lösung oder beim Eintragen einer absolut-ätherischen Lösung des Nitrosoacetanilids in eine gesättigte alkoholische Lösung von überschüssigem Kaliumäthylat (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 239, 240, 241). Bei der Einw. von Benzolsulfhydroxamsäure (Bd. XI, S. 51) auf Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) in Gegenwart von Natronlauge unter Eiskühlung (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **13** II, 70; *G.* **35** I, 156; ANGELI, *B.* **37**, 2390; vgl. ANGELI, *B.* **62** [1929], 1927). Bei der Einw. von Kalilauge auf eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid bei 15—20° (SCHRAUBE, zit. bei BAM., *B.* **29**, 461; vgl. SCHRAU., C. SCHMIDT, *B.* **27**, 521). — Das freie Benzol-normaldiazohydroxyd ist nicht isolierbar (HANTZSCH, *B.* **28**, 1748; *A.* **325**, 251); das bei der Einw. von verd. Essigsäure auf Kalium-benzol-normaldiazotat bei —20° entstehende „Diazobenzolanhydrid" $C_{12}H_{10}ON_4$ oder $C_6H_4N_2$ s. S. 458.

Darstellung.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes fügt man allmählich 10 ccm einer etwa 15%igen Benzoldiazoniumchloridlösung zu einem auf ca. +5° abgekühlten, aus 140 g Kali und 60 g Wasser bereiteten Brei; man läßt die Temperatur soweit steigen (15—20°), daß das Kali in Lösung geht und saugt scharf ab (SCHRAUBE, zit. bei BAMBERGER, *B.* **29**, 461); je 1 g des Rohproduktes wird in ca. 3 ccm absol. Alkohol bei —5° aufgelöst; die Lösung wird von Verunreinigungen abfiltriert und mit dem 8—10-fachen Vol. wasserfreiem Äther gefällt (BAM., *B.* **29**, 462). Zur Gewinnung des Silbersalzes diazotiert man eine Lösung von 0,93 g Anilin in 10 ccm 2n-Salpetersäure mit einer Lösung von 0,7 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser, gießt in 10 ccm 2n-Kalilauge und fügt eine Lösung von 1,5 g Silbernitrat hinzu; die gelblichgraue amorphe Fällung wäscht man mit Wasser bis zur Neutralität, dann mit etwas Alkohol und darauf mit Äther, bis dieser farblos abläuft (WOHL, *B.* **25**, 3633).

Physikalische Eigenschaften.

Absorptionsspektrum des Kalium-benzol-normaldiazotats im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 277. Elektrische Leitfähigkeit von Natrium-benzol-normaldiazotat: DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1639.

Übergang in Isodiazotat.

Kalium-benzol-normaldiazotat isomerisiert sich beim Liegen an der Luft oder beim Aufbewahren in einem etwas CO_2 enthaltenden Schwefelsäureexsiccator zu Kalium-benzolisodiazotat; diese Umlagerung wird durch Erwärmen beschleunigt; dagegen bleibt das Benzolnormaldiazotat beim Liegen in einem Kaliexsiccator noch nach Tagen unverändert (BAMBERGER, *B.* **29**, 455). Die Isomerisation zu Benzol-isodiazotat findet auch in wäßriger und in alkoholischer Lösung statt; sie wird in alkoh. Lösung durch Gegenwart von überschüssigem Kaliumäthylat verhindert; ferner bleibt Kalium-benzol-normaldiazotat in konz. Kalilauge fast unverändert (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 239, 241, 245, 246); die Umwandlung in die Isoform erfolgt in alkalischer Lösung rasch erst oberhalb 100° (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 516, 522; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 661; HANTZSCH, *B.* **27**, 1724; vgl. BAM., *B.* **29**, 455; GRIESS, *A.* **137**, 54; *Soc.* **20**, 46).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 435.

Vgl. S. 426 bis 428.

Salze, Benzol-normaldiazotate. Kalium-benzol-normaldiazotat. *B.* und *Darst.* s. S. 433. Schneeweiße Nadeln; ist sehr hygroskopisch und färbt sich bald rosa (BAMBERGER, *B.* **29**, 462). — Silber-benzol-normaldiazotat $AgC_6H_5ON_2$. *Darst.* s. S. 433. Grauweiß; äußerst explosiv; beim Erhitzen erfolgt bei 118° heftige Explosion; wird von über 65° warmem Wasser zersetzt (WOHL, *B.* **25**, 3633).

Benzol-isodiazohydroxyd, Benzol-anti-diazohydroxyd (Benzol-isodiazohydrat, Benzol-anti-diazohydrat) $C_6H_6ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot N \\ N\cdot OH \end{matrix}$ und seine Salze.

Bildung.

Benzol-isodiazotate entstehen: Bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Anilin in siedendem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BAMBERGER, RÜST, *B.* **33**, 3511). Beim Schmelzen von Methylphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 579) oder von Phenylbenzylnitrosamin (Bd. XII, S. 1071) mit Kali, neben anderen Produkten (BAM., *B.* **27**, 1179). Beim Erwärmen von [2-Oxy-benzyl]-phenyl-nitrosamin (Bd. XIII, S. 584) oder von [4-Oxy-benzyl]-phenyl-nitrosamin (Bd. XIII, S. 608) mit verd. Natronlauge (BAM., J. MÜLLER, *A.* **313**, 102, 105, 111; vgl. HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 234). Beim Eintragen einer absolut-ätherischen Lösung von 1 Mol.-Gew. N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) in eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumäthylat bei —10° (HANTZSCH, WECH., *A.* **325**, 239) oder beim Eintragen des angefeuchteten N-Nitroso-acetanilids in auf 120—130° erhitzte 70%ige Kalilauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81204; *Frdl.* **4**, 664; vgl. BAM., *B.* **27**, 916). Beim Stehen einer Lösung von Kalium-benzol-normaldiazotat in Wasser oder absol. Alkohol (HANTZSCH, WECH., *A.* **325**, 241, 245, 246) oder beim Erhitzen des Kalium-benzol-normaldiazotats mit konz. Kalilauge auf 130—140° (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 516, 522; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 661). Neben Phenylhydrazin, beim Behandeln von Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219), gelöst in Natronlauge, mit 4%igem Natriumamalgam (BAM., *B.* **31**, 582). Beim Schütteln einer wäßr. Suspension von Phenylnitramin (Diazobenzolsäure; Syst. No. 2219) mit Natriumamalgam (BAM., *B.* **27**, 1181). Beim Schütteln einer Lösung von diazobenzolsaurem Kalium mit Zinkstaub unter Zusatz von Chlorammonium (BAM., *B.* **30**, 1250). Durch Behandeln der höherschmelzenden oder der niedrigerschmelzenden Form des 2-Oxy-azoxybenzols (Syst. No. 2212) oder von 4-Oxy-azoxybenzol (F: 156,5°) (Syst. No. 2212) mit Kaliumpermanganat in ätzalkalischer Lösung (BAM., *B.* **33**, 1958, 1959). Bei der Einw. von Äthylnitrit auf Phenylhydrazin in Äther in Gegenwart von Natriumalkoholatlösung (THIELE, *B.* **41**, 2808; STOLLÉ, *B.* **41**, 2812) oder bei der Einw. von Äthylnitrit auf das Natriumsalz des α-Nitroso-phenylhydrazins (Bd. XV, S. 416) in Äther (THIE., *B.* **41**, 2809).

Durch Neutralisieren von Kalium-benzol-isodiazotat mit der berechneten Menge Essigsäure wird Benzol-isodiazohydroxyd als ein farbloses Öl abgeschieden (SCHRAU., C. SCHMIDT, *B.* **27**, 517; BAM., *B.* **29**, 449, 461, 1385; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 58; *Soc.* **20**, 47; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2966, 2968).

Darstellung.

Zur Darstellung von Kalium-benzol-isodiazotat rührt man eine etwa 15%ige Benzoldiazoniumchloridlösung bei 0° in etwa die anderthalbfache Menge 75%iger Kalilauge ein, erhitzt die Lösung möglichst rasch auf 130° und, nachdem die Schmelze zum Krystallbrei erstarrt ist, noch bis auf 140°, löst nach dem Abkühlen auf 100° in Wasser, läßt erkalten, filtriert die abgeschiedenen Krystalle ab und reinigt durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 522; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 661).

Physikalische Eigenschaften.

Absorptionsspektrum des Kalium-benzol-isodiazotats im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 277.

Übergang in Diazoniumsalz.

Benzol-isodiazotat wird durch überschüssige Essigsäure oder Mineralsäure in Benzoldiazoniumsalz übergeführt (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 517, 523; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2968).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 435.

Salze, Benzol-isodiazotate. Natrium-benzol-isodiazotat $NaC_6H_5ON_2$. *B.* s. oben. Weiße Nadeln (THIELE, *B.* **41**, 2809). — Kalium-benzol-isodiazotat $KC_6H_5ON_2$. *B.* und *Darst.* s. oben. Weiße Blättchen (GRIESS, *A.* **137**, 56; *Soc.* **20**, 46; SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 523), weißlichgelbe Nadeln (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662). Verpufft oberhalb 130°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; reagiert alkalisch; zieht in feuchtem Zustand Kohlensäure an (GRIESS). — Silber-benzol-isodiazotat $AgC_6H_5ON_2$. *B.* Durch Fällen der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat (GRIESS, *A.* **137**, 56; *Soc.* **20**, 47; STOLLÉ, *B.* **41**, 2812). Weiß (STOLLÉ).

Vgl. S. 426 bis 428.

Verpufft bei höherer Temperatur heftig (GRIESS; vgl. STO.). Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; leicht löslich in Salpetersäure; sehr beständig beim Aufbewahren (GRIESS). — Quecksilber-benzol-isodiazotat $Hg(C_6H_5ON_2)_2$. *B.* Durch Zusatz von Quecksilberchlorid zur wäßr. Lösung des Kaliumsalzes (GRIESS, *A.* 137, 57; *Soc.* 20, 47). Weißer amorpher Niederschlag; sehr beständig; leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure (GRIESS).

Chemisches Verhalten des Diazobenzols (des Benzoldiazoniumhydroxyds und seiner Salze sowie der Benzoldiazotate).

Einwirkung von Wärme. Verhalten der festen Benzoldiazoniumsalze beim Erhitzen s. bei den einzelnen Salzen S. 431, 432. Über die Isomerisation von Kalium-benzol-normaldiazotat zu Kalium-benzol-isodiazotat unter dem Einfluß von Wärme s. S. 433.

Oxydation. Beim Behandeln einer stark alkalischen Natrium-benzol-normaldiazotat-Lösung mit Wasserstoffperoxydlösung bei —6° entsteht Phenylnitramin (Diazobenzolsäure, Syst. No. 2219), daneben bilden sich geringe Mengen Phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219) und Azobenzol (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* 42, 3570, 3572). Auch durch längere Einw. einer alkal. Ferricyankaliumlösung auf eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid bei 0° wird das in der Lösung befindliche Benzol-normaldiazotat in Phenylnitramin übergeführt; daneben wurde die Bildung von Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol, Diphenyl und einer Verbindung $C_{12}H_8N_6Fe$ (Phenylferrocyanwasserstoffsäure?, S. 458) beobachtet (BAM., STORCH, *B.* 26, 471; BAM., *B.* 27, 363; Höchster Farbw., D. R. P. 70813; *Frdl.* 3, 995; vgl. BAM., BAU., *B.* 42, 3568, 3570). Behandelt man Kalium-benzol-isodiazotat mit einer alkal. Lösung von Ferricyankalium ohne Kühlung, so entsteht Phenylnitramin in reichlicher Menge, neben geringen Mengen Azobenzol, Nitrosobenzol, Nitrobenzol usw. (BAM., *B.* 27, 915; vgl. HANTZSCH, *B.* 32, 1720). Einwirkung von Ferrocyankalium s. S. 436. Phenylnitramin entsteht auch als Hauptprodukt bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf eine Lösung von Kalium-benzol-normaldiazotat unter Kühlung; als Nebenprodukte treten auf: Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azobenzol, Diphenyl und Phenylisocyanid (Bd. XII, S. 191) (BAM., LANDSTEINER, *B.* 26, 482; Höchster Farbw., D. R. P. 70813; *Frdl.* 3, 995). Bei der Einw. von Chlorkalklösung auf Benzoldiazoniumchlorid entsteht ein unbeständiges Produkt, das sich schnell unter Bildung von etwas 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 734) zersetzt (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* 330, 11, 27). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumperbromid in eiskalte Natronlauge entsteht Phenylnitramin, neben geringen Mengen Phenylnitrosohydroxylamin, Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Phenylisocyanid, Diphenyl, Azobenzol, Chinon und 2-Nitro-anilin (BAM., *B.* 27, 1275, 1554; Höchster Farbw., D. R. P. 77264; *Frdl.* 4, 1332; BAM., BAU., *B.* 42, 3568 Anm. 1).

Reduktion. Läßt man auf eine wäßr. Lösung eines Benzoldiazoniumsalzes sehr schwachprozentiges Natriumamalgam einwirken, indem man zugleich die Lösung konstant essigsauer hält, so erhält man Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 467 Anm.). Kalium-benzol-isodiazotat liefert mit 4%igem Natriumamalgam in alkal. Lösung bei 0° Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) (BAMBERGER, *B.* 29, 473); in gleicher Weise reagiert Kalium-benzol-normaldiazotat (HANTZSCH, *B.* 30, 340; 32, 1719, 1720). Bei der Einw. von unterphosphoriger Säure auf Benzoldiazoniumchlorid entstehen Benzol und Diphenyl, neben anderen Produkten (MAI, *B.* 35, 162). Beim Erwärmen alkal. Lösungen von Benzoldiazoniumchlorid und arseniger Säure bilden sich Benzol, Azobenzol, Hydrazobenzol und Anilin (KOENIGS, *B.* 23, 2672 Anm.). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine ammoniakalische Kupferoxydullösung bei 15—20° erhält man als Hauptprodukt Azobenzol, daneben Benzol und andere Produkte (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* 320, 126, 127). Bei der Einw. von Zinkstaub auf Benzol-normaldiazotat in alkal. Lösung bildet sich Phenylhydrazin; ebenso reagiert Benzol-isodiazotat (HANTZSCH, *B.* 30, 340, 342). Phenylhydrazin wird auch beim Schütteln einer Benzoldiazoniumhydroxydlösung mit überschüssigem Zinkstaub bei 0° erhalten (HANTZSCH, *B.* 31, 346). Versetzt man eine gut gekühlte Benzoldiazoniumsulfatlösung unter Umrühren mit Zinkstaub, so entsteht Diazoaminobenzol (WALTHER, *J. pr.* [2] 53, 467 Anm.). Benzoldiazoniumchlorid liefert bei der Einw. von Zinkstaub in essigsaurer Lösung weder Anilin noch Phenylhydrazin oder Ammoniak (BAM., LANDSTEINER, *B.* 26, 492). Die Einw. von Zinnoxydulnatronlösung auf Benzol-normaldiazotatlösung unter Kühlung liefert als primäres Reaktionsprodukt Phenylhydrazin, das durch überschüssiges Benzol-normaldiazotat teilweise in Benzol übergeführt wird (EIBNER, *B.* 36, 815, 816; vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* 22, 587; KOENIGS, *B.* 23, 2672 Anm.; BAM., MEIMBERG, *B.* 26, 497; HANTZSCH, *B.* 30, 343 Anm. 1; HANTZSCH, VOCK, *B.* 36, 2065); als Nebenprodukte wurden je nach den Reaktionsbedingungen erhalten: Azobenzol, 4-Amino-azobenzol (EIB., *B.* 36, 816), Hydrazobenzol (BAM., MEIM., *B.* 26, 497) und Diazoaminobenzol (EIB., *B.* 36, 816 Anm. 2). Benzol-isodiazotat reagiert nicht mit Zinnoxydulnatronlösung (HANTZSCH, *B.* 30, 343 Anm. 1; HANTZSCH, VOCK, *B.* 36, 2065). Beim Behandeln einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit 1/2 Mol.-Gew. Zinnchlorür in wäßrig-salzsaurer Lösung entsteht als Hauptprodukt Azidobenzo

Vgl. S. 426 bis 428.

(Bd. V, S. 276), ferner bilden sich Chlorbenzol, Benzol, Anilin, Phenol und wenig Diphenyl: bei Anwendung von 1 Mol.-Gew. Zinnchlorür entsteht ungefähr dieselbe Menge Azidobenzol, dagegen mehr Benzol und weniger Chlorbenzol und Phenol; die Einw. von 3 Mol.-Gew. Zinnchlorür liefert nur Benzol und Diphenyl (CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 99, 104. 119). Beim Versetzen einer stark salzsauren gekühlten Benzoldiazoniumchloridlösung mit einer kalten Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in konz. Salzsäure entsteht Phenylhydrazin (V. MEYER, LECCO, *B.* **16**, 2976). Bei der Einw. einer kalt gesättigten Ferrocyankaliumlösung auf Benzoldiazoniumchlorid oder -nitrat entstehen 4-Benzolazo-diphenyl (S. 83), Azobenzol, Diphenyl und ein öliges Produkt (GRIESS, *B.* **9**, 132; LOCHER, *B.* **21**. 911; EHRENPREIS, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1906**, 266; *C.* **1907** I, 1789), das durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung in Triphenylhydrazin (Bd. XV, S. 125) übergeführt wird (EHRENPREIS). Einwirkung von Schwefeldioxyd s. S. 438, von Ammoniak S. 439. von Hydroxylamin S. 439, von Hydrazin S. 439.

Einwirkung von Wasser. Eine bei 0° bereitete, klare wäßrige Lösung des Benzoldiazoniumhydroxyds färbt sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch mißfarbig rotbraun unter Abscheidung von Harz und teilweiser Zersetzung in Phenol und Stickstoff; bei Gegenwart von Kupferpulver zersetzt sich die Lösung schon bei 0° unter glattem Zerfall in Stickstoff und Phenol (HANTZSCH, *B.* **31**, 343, 344). Messungen über die Zersetzungsgeschwindigkeit einer Benzoldiazoniumhydroxydlösung: HANTZSCH, *B.* **31**, 343. Benzoldiazoniumchlorid oder -bromid werden durch Zersetzung in verdünnter wäßriger Lösung unter Stickstoffentwicklung hauptsächlich in Phenol übergeführt; in sehr konzentrierter wäßriger Lösung (z. B. mit 1 Mol Wasser) wird neben Phenol Halogenbenzol (bei der Zersetzung des Chlorids über 50% Chlorbenzol, bei der Zersetzung des Bromids über 60% Brombenzol) erhalten (HANTZSCH, *B.* **33**, 2525, 2527, 2534; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 67; *Soc.* **20**, 53). Benzoldiazoniumperbromid liefert bei der Einw. von Wasser 2.4.6-Tribrom-phenol und Phenol (CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 866), beim Erhitzen mit Eisessig auf 80—100°, sowie bei Behandlung der Suspension in Eisessig mit Chlorwasserstoff in der Kälte Brombenzol und 2.4.6-Tribrom-phenol, in letzterem Falle außerdem Benzoldiazoniumbromid (CHA., *Soc.* **95**, 867, 869). Benzoldiazoniumnitrat gibt beim Kochen mit Wasser Phenol (GRIESS, *A.* **137**, 46; *Soc.* **20**, 41; BERTHELOT, VIEILLE, *Bl.* [2] **37**, 386). Die Doppelsalze des Chlorids mit Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid (HANTZSCH, *B.* **28**, 1744) und Zinntetrachlorid (GRIESS, *B.* **18**, 965) liefern beim Kochen mit Wasser ebenfalls Phenol. Das Doppelsalz des Bromids mit Kupferbromür $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Br + 2CuBr$ (S. 432) zerfällt mit Wasser sehr rasch und vollständig in Kupferbromür, Stickstoff und Brombenzol (HANTZSCH, *B.* **28**, 1752; vgl. HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2544). Geschwindigkeit der Zersetzung von Benzoldiazoniumsalzen in verdünnter wäßriger Lösung: HANTZSCH, *B.* **33**, 2529; EULER, *A.* **325**, 293, 298, 301; HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **41**, 3519, 3522, 3524, 3527. Über den Einfluß der Konzentration der wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumsalzen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit vgl. HANTZSCH, THOM., *B.* **41**, 3523. Einfluß des Sonnenlichts auf die Zersetzung wäßriger Lösungen der Benzoldiazoniumsalze bei 0°: ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 38, 52. Zersetzungsgeschwindigkeit einer verdünnten wäßrigen Benzoldiazoniumchloridlösung in Gegenwart von Kaliumchlorid: EU., *A.* **325**, 296. Zersetzungsgeschwindigkeit von Benzoldiazoniumsalzlösungen in Gegenwart von Säuren: HANTZSCH, *B.* **33**, 2525, 2526; CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1415; **83**, 471; CAIN, *B.* **38**, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517; LAMPLOUGH, *Chem. N.* **94**, 263; *C.* **1907** I, 28; *Proceedings of the Cambridge Phil. Soc.* **14**, 586; OR., COA., BUR., *Soc.* **91**, 52; HANTZSCH, THOM., *B.* **41**, 3527; VELEY, CAIN, *Chem. N.* **99**, 183. Beim Stehen einer aus Benzoldiazoniumchloridlösung und 10%iger Natronlauge hergestellten Natrium-benzol-normaldiazotat-Lösung im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur tritt Stickstoffentwicklung ein; die Reaktion verläuft langsamer bei Anwendung einer mit 30%iger Natronlauge hergestellten Natrium-benzol-normaldiazotat-Lösung; Sonnenlicht scheint die Reaktion nicht zu beschleunigen (OR., COA., BUR., *Soc.* **91**, 53). Über die Isomerisation von Benzol-normaldiazotat zu Benzol-isodiazotat in wäßr. Lösung vgl. S. 433. Wäßrige Lösungen von Benzol-isodiazotaten halten sich am Sonnenlicht 2—3 Tage unverändert (OR., COA., BUR., *Soc.* **91**, 38).

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren. Beim Erwärmen einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit Flußsäure entsteht Fluorbenzol (Bd. V, S. 198) (VALENTINER & SCHWARZ, D. R. P. 96153; *C.* **1898** I, 1224; VAL., *Z. Ang.* **12**, 1158) neben viel Chlorbenzol (Bd. V, S. 199) (A. F. HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 231). Fluorbenzol entsteht in besserer Ausbeute, neben Phenol, beim Eintragen einer Benzoldiazoniumsulfatlösung in heiße konzentrierte Flußsäure (A. F. HOLL., BEEK.; SWARTS, *R.* **27**, 120; *C.* **1908** I, 1046). Fluorbenzol bildet sich auch durch Erhitzen einer fluorwasserstoffsauren Lösung von Benzoldiazoniumfluorid, hergestellt durch Diazotieren von Anilin in fluorwasserstoffsaurer Lösung (WALLACH, *A.* **235**, 260; M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 28). Beim Erhitzen von Benzoldiazoniumchlorid mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure entsteht neben Phenol reichlich Chlorbenzol (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* **18**, 337, 1936). Läßt man eine Benzoldiazoniumchloridlösung in eine bis fast zum Sieden erhitzte, 10%ige Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure unter starkem Schütteln langsam

einfließen, so erhält man Chlorbenzol (SANDMEYER, *B.* **17**, 1633, 2650; **23**, 1880); verläuft die Reaktion bei Temperaturen unterhalb 0°, so entsteht neben Chlorbenzol noch Azobenzol (ERDMANN, *A.* **272**, 144; vgl. HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2546, 2556); unter gewissen Bedingungen, z. B. bei zu langsamem Einfließen der Chloridlösung in die siedende Kupferchlorürlösung, tritt Phenol als Nebenprodukt der Reaktion auf (ERD.). Beim Eintragen von feuchtem Kupferpulver (hergestellt durch Einw. von Zinkstaub auf eine gesättigte Kupfersulfatlösung; vgl. auch PSCHORR, WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 169 Anm.) in eine salzsaure Benzoldiazoniumchloridlösung in der Kälte entsteht ebenfalls als Hauptprodukt Chlorbenzol, neben etwas Diphenyl (GATTERMANN, *B.* **23**, 1220; vgl. HANTZSCH, BLA., *B.* **33**, 2546). Chlorbenzol entsteht auch beim Behandeln von Benzoldiazoniumchlorid in salzsaurer Lösung mit Kupfersulfat- und Natriumhypophosphitlösung (ANGELI, *G.* **21** II, 260). Bei der Elektrolyse einer mit Cuprisalz ($CuSO_4$, $CuCl_2$) versetzten, mit Eis gekühlten Benzoldiazoniumchloridlösung an Kupferelektroden entsteht als Hauptprodukt Chlorbenzol, neben etwas Phenol und Azobenzol; die Ausbeute an Chlorbenzol wird vergrößert beim Elektrolysieren in stark salzsaurer Lösung (VOTOČEK, ZENÍŠEK, *Z. El. Ch.* **5**, 485; *C.* **1899** I, 1145). Beim Erwärmen von Benzoldiazoniumbromid mit überschüssiger konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht Brombenzol (Bd. V, S. 206) neben wenig Phenol (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* **18**, 337, 1938; vgl. ODDO, *G.* **20**, 642). Das Doppelsalz von Benzoldiazoniumbromid mit Kupferbromür $C_6H_5\cdot N_2\cdot Br + 2CuBr$ (S. 432), zersetzt sich bei Einw. von Wasser unter Bildung von Brombenzol (HANTZSCH, *B.* **28**, 1752; vgl. HANTZSCH, BLA., *B.* **33**, 2544). Brombenzol entsteht auch aus saurer Benzoldiazoniumsulfatlösung durch Einw. von Kupferpulver und wäßr. Kaliumbromidlösung (GATTERMANN, *B.* **23**, 1222), ferner bei der Behandlung mit Kupferbromür und Kaliumbromidlösung in der Wärme (SANDMEYER, *B.* **17**, 2652; vgl. ACREE, *B.* **37**, 994) oder bei der Einw. von Kupfersulfat + Natriumhypophosphit in Gegenwart von Kaliumbromidlösung (ANGELI, *G.* **21** II, 260). Bei der Elektrolyse von Benzoldiazoniumsulfatlösung mit Kaliumbromid und Kupfersulfat an Kupferelektroden bilden sich Brombenzol und etwas Azobenzol (VOT., ZEN., *Z. El. Ch.* **5**, 486; *C.* **1899** I, 1145). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Benzoldiazoniumnitrat oder -sulfat in wäßr. Lösung entsteht Jodbenzol (Bd. V, S. 215) (GRIESS, *A.* **137**, 76; vgl. HANTZSCH, *B.* **33**, 2540). Jodbenzol bildet sich ferner bei Behandlung einer sauren Benzoldiazoniumchloridlösung mit Kaliumjodid (SANDMEYER, *B.* **17**, 1634) sowie beim Kochen von Benzoldiazoniumsulfat mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (KNOEVENAGEL, *B.* **23**, 2996; vgl. HANTZSCH, *B.* **33**, 2541). Jodbenzol erhält man ferner in guter Ausbeute beim Behandeln einer sauren Benzoldiazoniumsulfatlösung mit Kaliumjodid und Kupferpulver (GATTERMANN, *B.* **23**, 1222).

Einwirkung von Schwefelwasserstoff und von Sulfiden. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Benzoldiazoniumhydroxyd entsteht Thiophenol (Bd. VI, S. 294) (HANTZSCH, *B.* **31**, 345). Behandelt man eine saure Lösung von Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniumlösung unter Eiskühlung, so scheidet sich ein rötlichgelbes explosives Produkt ab, das beim Stehen in der Flüssigkeit unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) und wenig Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) zerfällt (GRAEBE, MANN, *B.* **15**, 1683; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 75; *Soc.* **20**, 57). Die Einwirkung von Kaliumhydrosulfid auf Benzoldiazoniumchlorid liefert hauptsächlich Diphenylsulfid neben wenig Diphenyldisulfid und geringen Mengen Thiophenol (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 182). Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. festem Benzoldiazoniumnitrat in eine absolut-alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. $Fe_4K(NO)_7S_3 + H_2O$ unter Kühlung entsteht ein Derivat des Thiophenols $C_6H_5\cdot S\cdot Fe(NO)_2$ (Bd. VI, S. 297) (K. A. HOFMANN, WIEDE, *Z. a. Ch.* **11**, 290).

Einwirkung von Natriumazid. Die Einw. von Natriumazid auf überschüssige Schwefelsäure enthaltende Benzoldiazoniumsulfatlösung führt zu Azidobenzol (Bd. V, S. 276) (NOELTING, MICHEL, *B.* **26**, 86).

Einwirkung von Sauerstoffsäuren. Einwirkung von Chlorkalk und von Natriumhypobromit s. S. 435. Beim Zugeben einer sauren Benzoldiazoniumsulfat- oder -chloridlösung zu einer wäßr. Suspension von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ unter Kühlung bildet sich als Hauptprodukt das Natriumsalz der Phenylhydrazin-β-sulfonsäure (Bd. XV, S. 415) neben Azidobenzol und β-Benzolsulfonyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 413); läßt man dagegen die Benzoldiazoniumsalzlösung zu einer warmen Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium fließen, so entsteht hauptsächlich Phenol (GRANDMOUGIN, *B.* **40**, 422, 423). Läßt man Benzoldiazoniumsalze auf eine alkal. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium einwirken, so bildet sich in geringer Menge Benzol (GRAND., *B.* **40**, 858). Beim Behandeln einer Benzol-*diazoniumhydroxydlösung mit einem Überschuß von wäßriger schwefliger Säure bildet sich* Phenylhydrazin (HANTZSCH, *B.* **31**, 346). Die Einw. von freier schwefliger Säure auf eine Benzoldiazoniumsulfatlösung führt bei Gegenwart von nicht zu viel freier Mineralsäure und genügender Verdünnung zur Bildung von β-Benzolsulfonyl-phenylhydrazin; ist dagegen die Diazoniumsalzlösung bei geringem Säureüberschuß konzentrierter, so erhält man hauptsächlich 4-Benzolazo-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 418) neben β-Benzolsulfonyl-phenyl-

Vgl. S. 426 bis 428.

hydrazin (TROEGER, HILLE, VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 527; TROE., FRANKE, *Ar.* **244**, 308; TROEGER, O. MÜLLER, *J. pr.* [2] **78**, 370; vgl. KOENIGS, *B.* **10**, 1531). Leitet man Schwefeldioxyd in eine Benzoldiazoniumsulfatlösung bei Gegenwart von viel überschüssiger Schwefelsäure unter Eiskühlung und versetzt die klare Lösung mit feuchtem Kupferpulver, entfetteter Kupferbronze, Cuprooxyd oder Cuprosulfit, so bildet sich Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1137, 1139; *C.* **1898** II, 196; BAYER & Co., D. R. P. 95830, 100702; *C.* **1898** I, 813; **1899** I, 765; vgl. TROE., FRAN., *Ar.* **244**, 307). Erwärmt man frisch gefälltes Cuprohydroxyd mit viel wäßriger schwefliger Säure und läßt in die warme Flüssigkeit unter Umschütteln eine Lösung von Benzoldiazoniumsulfat allmählich fließen, so entsteht in geringer Menge Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) (LANDSBERG, *B.* **23**, 1454). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumnitrat in überschüssige Kaliumdisulfitlösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade bildet sich das Kaliumsalz der Phenylhydrazin-β-sulfonsäure (Bd. XV, S. 415) (E. FISCHER, *B.* **8**, 590; *A.* **190**, 74; vgl. STRECKER, *B.* **4**, 784; RÖMER, *Z.* **1871**, 481). Fügt man zu einer Benzoldiazoniumchloridlösung Natriumdisulfitlösung und eine alkoh. Lösung von Schwefeldioxyd bei 0—5° und versetzt darauf mit einer konzentrierten wäßrigen Kupfersulfatlösung, so entsteht Benzolsulfinsäure (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130119; *C.* **1902** I, 959). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumnitratlösung in eine eiskalte, durch überschüssiges Kaliumcarbonat stark alkalisch gemachte Kaliumsulfitlösung erhält man das Kaliumsalz der Benzolnormaldiazosulfonsäure (Benzol-syn-diazosulfonsäure, S. 33), bei geringerer Alkalität der Lösung entsteht dagegen das Kaliumsalz der Benzolisodiazosulfonsäure (Benzol-anti-diazosulfonsäure, S. 34) (HANTZSCH, *B.* **27**, 1715, 1726, 3527; vgl. E. FI., *B.* **8**, 590; *A.* **190**, 73; v. PECHMANN, *B.* **28**, 864). Bei mehrstündigem Stehen einer wäßr. Lösung von 3 g Kaliumbenzol-normaldiazotat, gelöst in 30 g Wasser, mit 5 ccm einer durch Sättigung einer Lösung von 1 Tl. Ätzkali in 5 Tln. Wasser mit Schwefeldioxyd hergestellten und durch Zusatz von Kaliumcarbonat stark alkalisch gemachten Sulfitlauge bei niedriger Temperatur bildet sich das Kaliumsalz der Benzol-anti-diazosulfonsäure; in gleicher Weise reagiert Kalium-benzolisodiazotat (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 1835). Beim Schütteln von 3 g Kalium-benzolisodiazotat mit 33 g einer durch Sättigen einer Lösung von 2,5 g Kali in 12 g Wasser mit Schwefeldioxyd bei —5° hergestellten und mit Kaliumcarbonat eben neutralisierten Sulfitlauge wird das Kaliumsalz der Phenylhydrazin-$\alpha.\beta$-disulfonsäure (Bd. XV, S. 416) erhalten (BAM., MEYENBERG, *B.* **30**, 376). Beim Erwärmen von Benzoldiazoniumsulfat mit wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht Phenol-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 250) (GRIESS, *A.* **137**, 69; *Soc.* **20**, 55; KEKULÉ, *Z.* **1866**, 693). Erhitzen von Benzoldiazoniumsulfat mit Toluol s. S. 432. Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumthiosulfat auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Phenylhydrazin-β-sulfonsäure (Bd. XV, S. 415). Diphenylsulfid und Diphenyldisulfid (PURGOTTI, *G.* **20**, 28). Beim Erwärmen einer mit überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumthiosulfat bilden sich reichliche Mengen Diphenylsulfid neben etwas Azobenzol (KOENIGS, *B.* **23**, 2672 Anm.). Bei der Einw. von Cupro-natrium-thiosulfatlösung (erhalten durch Vermischen von Kupfersulfatlösung mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung) auf eine kalte neutrale Benzoldiazoniumchloridlösung entstehen Diphenylsulfid und 4-Benzolazo-diphenyl (S. 83) (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 3968).

Fällung von Benzoldiazoniumchloridlösung durch Kaliumdichromat: CARO, GRIESS, *Bl.* [2] **7**, 270; *J.* **1867**, 915.

Benzoldiazoniumnitrat-quecksilbernitrit $2C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NO_3 + Hg(NO_2)_2$ liefert beim Kochen mit Kupferpulver in wäßr. Lösung fast quantitativ Nitrobenzol (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2545, 2551). Durch Einw. von feuchtem Kupferoxydul auf eine Natriumnitrit enthaltende Lösung von Benzoldiazoniumnitrat unter Kühlung entsteht als Hauptprodukt ebenfalls Nitrobenzol (SANDMEYER, *B.* **20**, 1494; vgl. HANTZSCH, BLA., *B.* **33**, 2546, 2552); statt des Kupferoxyduls läßt sich auch eine Lösung von Kupfersulfat + Natriumhypophosphit verwenden (ANGELI, *G.* **21** II, 261). Versetzt man eine Natriumnitrit enthaltende Benzoldiazoniumsulfatlösung mit kochender mäßig verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein Gemisch von 2- und 4-Nitro-phenol (DENINGER, *J. pr.* [2] **40**, 296). Beim Erhitzen einer verd. Benzoldiazoniumsulfatlösung mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure entsteht ein Gemisch von 2- und 4-Nitro-phenol (NOELTING, WILD, *B.* **18**, 1338; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 69; *Soc.* **20**, 55; RÜGHEIMER, *B.* **33**, 1718). Beim Kochen von Benzoldiazoniumnitrat mit rauchender Salpetersäure bildet sich Pikrinsäure (GRIESS, *A.* **137**, 69; *Soc.* **20**, 55). Erhitzen von Benzoldiazoniumnitrat mit Toluol s. S. 432. Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Benzoldiazoniumchlorid s. S. 435. Einwirkung von arseniger Säure auf alkalische Diazobenzollösung s. S. 435.

Einwirkung von Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Einwirkung von konz. Kalilauge auf Benzoldiazoniumchlorid s. S. 430. Verhalten von Benzolnormaldiazotat in konzentrierter alkalischer Lösung s. S. 433. Beim Mischen von verd. Kalilauge mit einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumnitrat entsteht unter Stickstoffentwicklung eine rot-

Vgl. S. 426 bis 428.

braune amorphe Verbindung $C_{24}H_{18}ON_2$(?), die in Äther und Benzol leicht löslich, in heißem Alkohol sehr schwer, in Alkalien unlöslich ist; bei Anwendung alkoh. Kalilauge bilden sich neben dieser Verbindung noch Benzol und Diphenyl (GRIESS, *A.* **137**, 78, 79; *Soc.* **20**, 61). FRANKLAND, *Soc.* **37**, 751, erhielt beim Neutralisieren einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid mit Natronlauge 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) und eine in Alkalien unlösliche Verbindung $C_{30}H_{23}ON_5$(?), die sich aus kochendem Alkohol in mikroskopischen Krystallen abschied. Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung in stark verdünnte, wenig überschüssige Natronlauge entsteht neben anderen Produkten in geringer Menge 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129) (HELLER, *J. pr.* [2] **77**, 192). Einwirkung von eiskalter Natronlauge auf Benzoldiazoniumperbromid s. S. 435. Über Erhitzen des festen Benzoldiazoniumperbromids, -chloroplatinats und -bromoplatinats mit Soda s. bei den einzelnen Salzen, S. 431, 433. Bei der Zerlegung von Benzoldiazoniumnitrat mit Kaliumcarbonatlösung entsteht wesentlich 2.4-Bis-benzolazo-phenol neben der Verbindung $C_{24}H_{18}ON_2$(?) (GRIESS, *A.* **137**, 88; FRANKLAND, *Soc.* **37**, 752). Beim Behandeln von Benzoldiazoniumnitrat mit Bariumcarbonat und Wasser wird ein Gemenge von 4-Oxy-azobenzol (S. 96) und 2.4-Bis-benzolazo-phenol erhalten (GRIESS, *A.* **137**, 84; *Soc.* **20**, 59).

Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin und Hydrazin. Eine Benzoldiazoniumhydroxydlösung färbt sich beim Eintragen in Ammoniaklösung unter Stickstoffentwicklung tief orange, indem wahrscheinlich Bisdiazobenzolamid $(C_6H_5\cdot N:N)_2NH$ (Syst. No. 2251) entsteht (HANTZSCH, *B.* **31**, 346). Verdünntes wäßriges Ammoniak scheidet aus wäßr. Benzoldiazoniumnitratlösung ein Gemenge von Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und einer rotbraunen Verbindung $C_{24}H_{18}ON_2$(?) ab (GRIESS, *A.* **137**, 80; *Soc.* **20**, 63). Gießt man eine kalte gesättigte wäßrige Lösung von Benzoldiazoniumnitrat in Ammoniak (D: 0,88), so entstehen Diazoaminobenzol, die Verbindung $C_{24}H_{18}ON_2$(?) und Bisdiazobenzolamid (Syst. No. 2251) (GRIESS, *A.* **137**, 81; vgl. v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 898, 899; **28**, 171). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumperbromid in wäßr. Ammoniak wird Azidobenzol erhalten (GRIESS, *A.* **137**, 65; *Soc.* **20**, 52; vgl. DIMROTH, *B.* **40**, 2386, 2387). Benzoldiazoniumpikrat liefert bei der Einw. von gasförmigem Ammoniak hauptsächlich Ammoniumpikrat und Diphenylamin; daneben entstehen Anilin und Phenol (SILBERRAD, ROTTER, *Soc.* **89**, 167). Beim Eintragen der gemischten Lösungen von Benzoldiazoniumsulfat und salzsaurem Hydroxylamin in kalte verdünnte Natriumcarbonatlösung entsteht fast quantitativ Azidobenzol (E. FISCHER, *A.* **190**, 96). Beim Behandeln einer alkal. Benzolnormaldiazotatlösung mit Hydroxylamin entsteht schon unter 0° als Hauptprodukt Benzol, daneben bilden sich etwas Harz und etwas Ammoniak; dieselben Produkte entstehen beim Erwärmen von Benzolisodiazotatlösung mit Hydroxylamin (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2066, 2067). Fügt man Benzoldiazoniumchlorid unter Kühlung zu einer überschüssigen alkalischen Hydroxylaminlösung, so entsteht Anilin neben etwas Azidobenzol (MAI, *B.* **25**, 373). Zur Einw. von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium auf Benzoldiazoniumchlorid vgl. RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3409. Bei der Einw. der berechneten Menge Hydrazinhydrat auf in Eiswasser gelöstes Benzoldiazoniumsulfat entsteht Azidobenzol (CURTIUS, *B.* **26**, 1267; vgl. NOELTING, MICHEL, *B.* **26**, 89). Gießt man gemischte gesättigte wäßrige Lösungen äquimolekularer Mengen von Benzoldiazoniumsulfat und Hydrazinsulfat in überschüssige 0,5—3%ige Natronlauge, so bilden sich neben Azidobenzol kleine Mengen Stickstoffwasserstoff N_3H und Anilin (CUR., *B.* **26**, 1265). Bei der Einw. von Hydrazin auf alkal. Benzolnormaldiazotatlösung entsteht schon unter 0° als Hauptprodukt Benzol, daneben bilden sich Harz und Ammoniak; dieselben Produkte entstehen beim Erwärmen von Benzolisodiazotatlösung mit Hydrazin (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2066, 2067).

Beispiele für die Einwirkung von Kohlenwasserstoffen, ihren Halogen- und Nitro-Derivaten. Bei der Einw. von Chloroform auf eine Benzoldiazoniumchloridlösung bei Gegenwart eines Zinkkupferpaares entstehen Chlorbenzol und Diphenyl; bei Verwendung von Bromoform erhält man Brombenzol (ODDO, *G.* **20**, 637, 638). Die Einw. von Methyljodid auf Benzoldiazoniumsulfat führt zur Bildung geringer Mengen Jodbenzols (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 719, 720; vgl. OD., *G.* **20**, 636); die Ausbeute an Jodbenzol wird durch Verwendung des Zinkkupferpaares erheblich vergrößert (OD., *G.* **20**, 635, 636). Kalium-benzol-isodiazotat liefert mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung Methylphenylnitrosamin (Bd. XII, S. 579) (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 523); dagegen entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Silber-benzolisodiazotat in trocknem Äther unter Lichtabschluß bei —5° bis —10° Benzoldiazomethyläther (S. 460) neben Jodbenzol (BAMBERGER, *B.* **27**, 917; **28**, 227; vgl. auch EULER, *B.* **36**, 2505). Benzoldiazoniumchloridlösung wirkt auf eine wäßrig-alkoholische Lösung des freien Nitromethans (Bd. I, S. 74) nicht ein (BAMBERGER, O. SCHMIDT, LEVINSTEIN, *B.* **33**, 2049); dagegen führt die Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Nitromethan in alkal. Lösung unter Kühlung je nach den Versuchsbedingungen zu folgenden Verbindungen: N.N'-Diphenyl-C-nitroformazan (S. 25) Nitromethylen-phenylhydrazin (Nitroformaldehyd-phenylhydrazon, Bd. XV, S. 235), [α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 259), Phenylnitromethan (Bd. V, S. 325),

Diphenylnitromethan (Bd. V, S. 594), Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 471) (vgl. Busch, Kunder, *B.* **49** [1916], 320, 326; Busch, Schäffner, *B.* **56** [1923], 1612), Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzophenonoxim, Benzophenon, N.N'.C-Triphenyl-formazan (S. 17) (?), [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25)(?), ferner zu kleinen Mengen einer in fast farblosen Blättchen krystallisierenden, bei 105—106° schmelzenden neutralen Verbindung, einer gelbkrystallinischen neutralen Verbindung vom Schmelzpunkt 132° und einer in weißen Blättchen krystallisierenden basischen Verbindung vom Schmelzpunkt 145° (Bam., *B.* **27**, 157; Bam., O. Schmidt, Lev., *B.* **33**, 2043; vgl. Friese, *B.* **8**, 1078). Bei der Einw. einer mit Eis gekühlten wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumchlorid auf eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Jodnitromethans (Bd. I, S. 77) entsteht Jodnitromethylen-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 308) (Russanow, *B.* **25**, 2636). Beim Versetzen einer Lösung des Kaliumsalzes des Dinitromethans (Bd. I, S. 77) in Eisessig mit überschüssigem in Eisessig gelösten Benzoldiazoniumchlorid erhält man Bis-benzolazo-dinitromethan (S. 25) (Duden, *B.* **26**, 3010). Eine wäßr. Benzoldiazoniumhydroxydlösung reagiert bei 0° mit einer wäßr. Isonitroäthanlösung in äquimolekularem Verhältnis unter Bildung von [α-Nitro-äthyliden]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 245) (Hantzsch, Kissel, *B.* **32**, 3145, 3147; Hantzsch, *B.* **33**, 2542). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalzen auf alkal. Nitroäthanlösung (V. Meyer, Ambühl, *B.* **8**, 751, 1073; V. Mey., *B.* **9**, 385; Bam., *B.* **27**, 156; **31**, 2629); in analoger Weise verläuft die Reaktion mit alkal. Lösungen des α-Nitro-propans (Bd. I, S. 115) (V. Mey., *B.* **9**, 386; Bam., *B.* **31**, 2631), α-Nitro-isobutans (Bd. I, S. 129) (Züblin, *B.* **10**, 2088), 4-Nitro-2-methyl-butans (Bd. I, S. 140) (Bam., *B.* **31**, 2632; **34**, 2004), γ-Nitro-α-propylens (Bd. I, S. 203) (Askenasy, V. Mey., *B.* **25**, 1704). Beim Erwärmen von festem Benzoldiazoniumchlorid mit überschüssigem Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bilden sich Chlorbenzol und Diphenyl; letzteres entsteht auch beim Eintragen von festem Benzoldiazoniumsulfat in überschüssiges erwärmtes Benzol (Möhlau, Berger, *B.* **26**, 1995, 1996). Kalium-benzol-isodiazotat reagiert mit Benzol in Eisessig bei 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur unter Bildung von Diphenyl und Azobenzol (Bam., *B.* **28**, 406). Trägt man mit wenig Toluol angerührtes Benzoldiazoniumchlorid in mit Aluminiumchlorid versetztes, erwärmtes Toluol ein und erhitzt schließlich zum Sieden, so entstehen, neben Chlorbenzol, 4-Methyl-diphenyl (Bd. V, S. 597) und vielleicht auch 2-Methyl-diphenyl (Bd. V, S. 596) (Möh., Ber., *B.* **26**, 1996). Das Natriumsalz des Phenylisonitromethans (Bd. V, S. 326) liefert bei der Einw. einer Benzoldiazoniumnitratlösung [α-Nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 259) (A. F. Holleman, *R.* **13**, 408; vgl. Bamberger, *B.* **33**, 1787). Beim Behandeln einer Benzoldiazoniumacetatlösung mit einer wäßr. Lösung des gelben Phenyldinitromethankaliums (Bd. V, S. 344) bei 0° entsteht eine Verbindung $C_{13}H_{10}O_4N_4$ [vielleicht Benzolazo-phenyldinitromethan $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$] (S. 458) (Ponzio, *G.* **38** I, 512; vgl. Pon., *G.* **39** II, 537; Pon., Giovetti, *G.* **39** II, 547); analog verläuft die Reaktion auch mit den Kaliumsalzen anderer Aryldinitromethane (Pon., Charrier, *G.* **38** I, 527, 530). Beim Eintragen von festem Benzoldiazoniumchlorid in geschmolzenes, mit etwas Aluminiumchlorid versetztes Naphthalin bildet sich als Hauptprodukt 1-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687), neben wenig 2-Phenyl-naphthalin (Bd. V, S. 687) und anderen Produkten (Möhlau, Berger, *B.* **26**, 1198); in analoger Weise entstehen aus Benzoldiazoniumchlorid und Diphenyl in Gegenwart von $AlCl_3$ 1.3-Diphenyl-benzol (Bd. V, S. 695), 1.4-Diphenyl-benzol (Bd. V, S. 695) und Chlorbenzol (Möh., Ber., *B.* **26**, 1998). Durch tropfenweisen Zusatz einer eiskalten Benzoldiazoniumacetatlösung zu einer mit Wasser verdünnten Lösung von Diphenylnitromethan (Bd. V, S. 594) in der äquimolekularen Menge alkoh. Natronlauge und Behandeln des entstandenen öligen Produktes mit siedendem Alkohol wird Benzophenon-[4-nitro-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 471) erhalten (Bamberger, O. Schmidt, Levinstein, *B.* **33**, 2055; vgl. Busch, Kunder, *B.* **49** [1916], 320, 326; Busch, Schäffner, *B.* **56** [1923], 1612, 1613).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-Verbindungen, ihren Derivaten und Schwefelanalogen. Die Einw. von absol. Methylalkohol auf Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat liefert Anisol (Bd. VI, S. 138) (A. W. Hofmann, *B.* **17**, 1919; Beeson, *Am.* **16**, 250; Hantzsch, Jochem, *B.* **34**, 3339, 3340). Läßt man absol. Methylalkohol auf Benzoldiazoniumnitrat einwirken, so entstehen Anisol und 2-Nitro-phenol bezw. 2.4-Dinitro-phenol; bei Anwendung von mit Wasser verd. Methylalkohol bildet sich neben diesen Produkten noch 4-Nitro-phenol (Bee., *Am.* **16**, 239, 240, 254; vgl. Shober, *Am.* **15**, 387). Behandelt man Benzoldiazoniumnitrat mit absol. Methylalkohol in Gegenwart von überschüssigem Natriumhydroxyd, so erhält man vorwiegend Benzol und weniger Diphenyl; in Gegenwart von überschüssigem wasserfreiem Natriumcarbonat entsteht dagegen vorwiegend Diphenyl neben weniger Benzol (Bee., *Am.* **16**, 246, 252, 253, 254). Bei der Einw. einer gesättigten Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol auf Benzoldiazoniumnitrat unterhalb 20—25° bilden sich 50% Benzol und gegen 15% Diphenyl (Bee., *Am.* **16**, 244, 254). Eine Lösung von Benzoldiazoniumhydroxyd reagiert mit Alkohol schon bei 0° unter Bildung von Aldehyd, Benzol und Stickstoff (Hantzsch, *B.* **31**, 345). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit absol. Alkohol

Vgl. S. 426 bis 428.

vorwiegend Phenetol, daneben wenig Benzol (HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3340). Auch Benzoldiazoniumsulfat gibt mit absol. Alkohol vorwiegend Phenetol und wenig Benzol (HALLER, *B.* **17**, 1888; A. W. HOFMANN, *B.* **17**, 1919; REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 391; HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3340). Beim Behandeln von Benzoldiazoniumsulfat mit verd. Alkohol in Gegenwart von Kupferpulver bei 30—40° erhält man in beträchtlicher Ausbeute Diphenyl (GATTERMANN, *B.* **23**, 1226); mit gleichem Erfolge läßt sich statt des Kupferpulvers auch Zinkstaub (GAT., *B.* **23**, 1227; FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 447) oder Eisenpulver (GAT., *B.* **23**, 1227) verwenden. Benzoldiazoniumperbromid liefert mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur Benzol, Brombenzol, 2.4.6-Tribrom-phenol, 2.4.6-Tribrom-phenetol und Äthylbromid; beim Kochen mit Alkohol entstehen Brombenzol und Brom, Bromwasserstoff, Äthylbromid, Acetaldehyd und geringe Mengen von Phenetol und dessen Bromderivaten (CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 868; vgl. SAUNDERS, *Am.* **13**, 489). Behandelt man Benzoldiazoniumnitrat mit wasserfreiem Alkohol, so entstehen Phenetol, Benzol, Diphenyl, Acetaldehyd und 2-Nitro-phenol bezw. 2.4-Dinitro-phenol (BEE., *Am.* **16**, 241; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 67; *Soc.* **20**, 54; REM., ORN., *Am.* **9**, 388; BEE., *Am.* **16**, 243, 254). Beim tropfenweisen Hinzufügen einer wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer alkoh. Natriumäthylatlösung bei gewöhnlicher Temperatur entstehen Anilin und Diphenyl (ODDO, *G.* **20**, 633). Festes Benzoldiazoniumnitrat liefert mit einer Lösung von Natriumhydroxyd oder Natriumäthylat in Alkohol oder mit Alkohol in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat als Reaktionsprodukte Benzol und Diphenyl (BEE., *Am.* **16**, 247, 248, 254). Zur Einw. von Kaliumäthylat auf Benzoldiazoniumchlorid unterhalb —18° vgl. HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 246. Beim Behandeln von Kalium-benzol-normaldiazotat mit Alkohol wird der (nicht näher beschriebene) Benzoldiazoäthyläther $C_6H_5 \cdot N:N \cdot O \cdot C_2H_5$ gebildet (BAMBERGER, *B.* **29**, 462; vgl. HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 241). Über das Verhalten von Benzolnormaldiazotat in alkoholischer und in alkoholischer, überschüssiges Kaliumäthylat enthaltender Lösung vgl. auch S. 433. Bei Einwirkung von Benzoldiazoniumchlorid auf das Natriumsalz des β-Nitro-äthylalkohols (Bd. I, S. 339) in wäßr. Lösung erhält man [α-Nitro-β-oxy-äthyliden]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 322) (DEMUTH, V. MEYER, *A.* **256**, 34). Äthylmercaptan (Bd. I, S. 340) scheidet aus einer mit Eis gekühlten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid ein explosives öliges Produkt ab, das rasch unter Bildung von Äthylphenylsulfid (Bd. VI, S. 297) zerfällt; daneben bildet sich in kleiner Menge Diäthyldisulfid (Bd. I, S. 347) (STADLER, *B.* **17**, 2078). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit n-Propylalkohol ausschließlich unter Bildung von Propyl-phenyl-äther (Bd. VI, S. 142); analog verläuft die Reaktion mit Isopropylalkohol (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2062). Beim Kochen von Benzoldiazoniumsulfat mit Isoamylalkohol entstehen Benzol, Phenol, Isoamyl-phenyläther (Bd. VI, S. 143) und Isovaleraldehyd (ORNDORFF, HOPKINS, *Am.* **15**, 519; vgl. auch HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2062). Vermischt man Benzoldiazoniumhydroxydlösung mit wäßr. Phenollösung, so scheidet sich 4-Oxy-azobenzol aus (HANTZSCH, *B.* **31**, 345). Festes Benzoldiazoniumchlorid und -bromid bilden beim Vermischen mit 2 Mol.-Gew. krystallisiertem Phenol bei gewöhnlicher Temperatur ölige, leicht zersetzliche Additionsprodukte (HANTZSCH, *B.* **31**, 2054). Die Zersetzung einer Lösung von Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat mit wäßr. Phenollösung durch Erwärmen führt zur Bildung von Diphenyläther (Bd. VI, S. 146), 2-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 672) und 4-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 674) (HIRSCH, *B.* **23**, 3707; D. R. P. 58001; *Frdl.* **3**, 51; NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 123; vgl. HOFFMEISTER, *J. pr.* [2] **1**, 143; *B.* **3**, 747; *A.* **159**, 194). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. Phenol in alkal. Lösung entsteht 4-Oxy-azobenzol (S. 96) (KEKULÉ, HIDEGH, *B.* **3**, 234; VIGNON, *C. r.* **138**, 1278; *Bl.* [3] **31**, 764; ODDO, PUXEDDU, *B.* **38**, 2755; vgl. MAZZARA, *G.* **9**, 424; *J.* **1879**, 465); daneben bilden sich geringe Mengen 2-Oxy-azobenzol (S. 90) (BAMBERGER, *B.* **33**, 3188; vgl. auch GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 384, 385). 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz reagieren mit 1 Mol.-Gew. Phenol in alkal. Lösung unter Bildung von 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) (VI., *C. r.* **138**, 1278; *Bl.* [3] **31**, 765); bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz entstehen 2.4-Bis-benzolazo-phenol und 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129) (GRAND., FREI., *B.* **40**, 2663; HELLER, NÖTZEL, *J. pr.* [2] **76**, 58; HEL., *J. pr.* [2] **77**, 192; vgl. VI., *C. r.* **138**, 1279; *Bl.* [4] **3**, 1030). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumnitrat auf phenylxanthogensaures Kalium (Bd. VI, S. 161) entsteht ein gelber Niederschlag, der beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung in Dithiokohlensäure-O.S-diphenylester (Bd. VI, S. 312) übergeht (DACCOMO, *J.* **1892**, 1670). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 2-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) in alkal. Lösung 3-Chlor-4-oxy-azobenzol (S. 120) (FARMER, HANTZSCH, *B.* **32**, 3098; MC PHERSON, DUBOIS, *Am. Soc.* **30**, 820), mit 3-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 185) 2-Chlor-4-oxy-azobenzol (S. 120) (WOHLLEBEN, *B.* **42**, 4372) und mit 4-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 186) 5-Chlor-2-oxy-azobenzol (S. 93) (KRAUSE, *B.* **32**, 126). Reaktion mit 4-Nitroso-phenol (Chinonoxim) s. S. 444. Benzoldiazoniumchlorid reagiert in alkal. Lösung mit 2-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 213) viel langsamer als mit Phenol (ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 115), wobei 3-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) entsteht (NOELTING, *B.* **20**, 2997). Auch die Reaktion mit 3-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 222) verläuft langsamer als mit Phenol (ALT., *Ch. Z.* **22**, 115). Bei

Vgl. S. 426 bis 428.

der Einw. einer neutralen Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine alkoh. Lösung von 4-Nitrophenol (Bd. VI, S. 226) in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung entsteht Benzoldiazo-[4-nitro-phenyl]-äther (S. 460) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013, 4027; vgl. DIM., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534). Über das Verhalten des 4-Nitro-phenols gegen Benzoldiazoniumchlorid vgl. auch ALT., *Ch. Z.* **22**, 115. Beim Eintragen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in eine stark alkal. Lösung von Thiophenol (Bd. VI, S. 294) entsteht Benzoldiazothiophenyläther (S. 493) (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3241; vgl. ZIEGLER, *B.* **23**, 2471). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. o-Kresol in alkal. Lösung entsteht 5-Benzolazo-2-oxy-toluol (4-Oxy-3-methyl-azobenzol, S. 130) und daneben 3.5-Bis-benzolazo-2-oxy-toluol (S. 133); letzteres entsteht als Hauptprodukt bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. o-Kresol (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 363; vgl. LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 131, 877); in analoger Weise verläuft die Reaktion mit m-Kresol (Bd. VI, S. 373) (NOEL., KOHN, *B.* **17**, 366, 367; vgl. GOLDSCHMIDT, KEPPELER, *B.* **33**, 898), während p-Kresol (Bd. VI, S. 389) nur in äquimolekularem Verhältnis unter Bildung von 3-Benzolazo-4-oxy-toluol (S. 136) reagiert (NOEL., KOHN, *B.* **17**, 352; vgl. MAZ., *G.* **9**, 424; *J.* **1879**, 465; LIEB., v. KOST., *B.* **17**, 131, 877). Beim Eintragen einer alkal. Lösung von [4-Methoxy-phenyl]-nitromethan (Bd. VI, S. 412) in eine überschüssige Essigsäure enthaltende Benzoldiazoniumacetatlösung entsteht [α-Nitro-4-methoxy-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 326) (BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2027). Eine Benzoldiazoniumacetatlösung liefert mit [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethankalium (Bd. VI, S. 415) bei 0° eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_5N_4$ (vielleicht Benzolazo-[4-methoxy-phenyl]-dinitromethan $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C(NO_2)_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$; S. 459) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **38** I, 530; vgl. PON., *G.* **39** II, 537; PON., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547). Festes Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit Benzylalkohol (Bd. VI, S. 428) unter Bildung von viel Benzaldehyd und wenig Phenyl-benzyl-äther (Bd. VI, S. 432) (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2062, 2063). Die Kuppelung von Benzoldiazoniumsulfat mit asymm. o-Xylenol (Bd. VI, S. 480) in verd. Natronlauge bei 0—3° führt vorwiegend zu 5-Benzolazo-4-oxy-o-xylol (S. 145); daneben bildet sich wenig 3-Benzolazo-4-oxy-o-xylol (S. 145) (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2918). Mit vic.-m-Xylenol (Bd. VI, S. 485) reagiert Diazobenzol in alkal. Lösung unter Bildung von 5-Benzolazo-2-oxy-m-xylol (S. 145) (AUWERS, MARKOWITS, *B.* **41**, 2340), mit asymm. m-Xylenol (Bd. VI, S. 486) entsteht 5-Benzolazo-4-oxy-m-xylol (S. 145) (AU., *A.* **365**, 291, 295). Bei der Reaktion mit Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) wird 6-Benzolazo-5-oxy-1.2.4-trimethyl-benzol (S. 147) erhalten (LIEB., v. KOST., *B.* **17**, 886), während Mesitol (Bd. VI, S. 518) nicht mit Diazobenzol reagiert (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 358 Anm.). Benzoldiazoniumchlorid verbindet sich mit 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 578) in alkal. Lösung zu 4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (S. 150) (BAMBERGER, BORDT, *B.* **23**, 216; JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 898) und 2.4-Bis-benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1) (S. 150) (JA., TU.). Beim Vermischen rein wäßr. Lösungen von Benzoldiazoniumhydroxyd und α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) erfolgt sofort Ausscheidung des Farbstoffs 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) (HANTZSCH, *B.* **31**, 345). Auch bei der Einw. einer Lösung von Benzoldiazoniumnitrat oder -chlorid auf α-Naphthol in alkoh. Lösung entsteht 4-Benzolazo-naphthol-(1) (TYPKE, *B.* **10**, 1580; DENARO, *G.* **15**, 408; WITT, DEDICHEN, *B.* **30**, 2657); diese Verbindung wird auch beim Kuppeln von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthol in salzsaurer Lösung (BAM., MEIMBERG, *B.* **28**, 1896) oder in wäßr. Suspension (LIEBERMANN, *B.* **16**, 2858) erhalten; in alkal. Lösung bildet sich daneben 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1603; BAM., MEIM., *B.* **28**, 1895; vgl. WITT, DED., *B.* **30**, 2657). Letzteres wird Hauptprodukt, wenn man 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthol in alkal. Lösung kuppelt (KROHN, *B.* **21**, 3240). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit einer alkal. Lösung von 8-Brom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) unter Bildung von 4-Benzolazo-8-brom-naphthol-(1) (S. 160) und 2.4-Bis-benzolazo-8-brom-naphthol-(1) (S. 162) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **63**, 1058). 2-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615) liefert in sehr verd. Alkalilauge mit einer Benzoldiazoniumsalzlösung bei 3—4° 4-Benzolazo-2-nitro-naphthol-(1) (S. 161) (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1432). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Nitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 615) in verd. Kalilauge entsteht 2-Benzolazo-4-nitro-naphthol-(1) (S. 153) (MIT., SMITH, *Soc.* **95**, 1434; vgl. ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 116). Benzoldiazoniumhydroxydlösung liefert mit β-Naphthol (Bd. VI, S. 627) sofort den Farbstoff 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) (HANTZSCH, *B.* **31**, 345). Dieser entsteht auch sofort aus β-Naphthol und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Alkali (MARGARY, *G.* **13**, 438; BETTI, *G.* **30** II, 166). In saurer Lösung reagiert Benzoldiazoniumchlorid mit β-Naphthol weit schwieriger als mit α-Naphthol (WITT, DED., *B.* **30**, 2657; vgl. LIEBERMANN, *B.* **16**, 2859). 1-Benzolazo-naphthol-(2) entsteht auch bei längerer Einw. von viel wäßr. Kaliumnitritlösung auf eine alkoh. Lösung von salpetersaurem Anilin und β-Naphthol (ZINCKE, RATHGEN, *B.* **19**, 2485; vgl. DEN., *G.* **15**, 406). Kalium-benzolnormaldiazotat reagiert mit einer verdünnten alkalischen Lösung von β-Naphthol sofort unter Farbstoffbildung (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 516, 522; BAMBERGER, *B.* **28**, 448, 833).

Vgl. S. 426 bis 428.

Geschwindigkeit der Kupplung von Natrium-benzol-normaldiazotat mit β-Naphtholnatrium: GOLDSCHMIDT, KEPPELER, *B.* **33**, 894. Kalium-benzol-isodiazotat zeigt nach 36-stdg. Stehen mit einer alkal. β-Naphtholnatriumlösung noch keine Farbstoffbildung; nach mehrtägigem Stehen tritt merkbare Farbstoffbildung ein (SCHRAU., C. SCHMIDT, *B.* **27**, 517; BAM., *B.* **27**, 3419; vgl. BAM., *B.* **28**, 448); sie erfolgt auch beim Kochen von Kalium-benzol-isodiazotat mit β-Naphthol und viel überschüssiger $3^0/_0$iger Natronlauge (BAMBERGER, J. MÜLLER, *A.* **313**, 125). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-Brom-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 650) in alkal. Lösung und darauffolgendes Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salpeterschwefelsäure wird [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) erhalten (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* **89**, 1171). Über die Kupplung von Benzoldiazoniumsalzen mit 5-Nitronaphthol-(2) (Bd. VI, S. 654) und 8-Nitro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 655) in alkal. Lösung vgl. ALTSCHUL, *Ch. Z.* **22**, 116. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 4-Oxy-diphenyl (Bd. VI, S. 674) in Natronlauge bildet sich 3-Benzolazo-4-oxy-diphenyl (S. 173) (HIRSCH, D. R. P. 58295; *Frdl.* **3**, 25). Beim Versetzen einer alkalisch-methylalkoholischen Lösung von β.δ-Dinitro-α-methoxy-α.γ-diphenyl-butan (Bd. VI, S. 688) mit Benzoldiazoniumacetatlösung unter Eiskühlung entsteht [α.γ-Dinitro-δ-methoxy-β.δ-diphenyl-butyliden]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 327) (MEISENHEIMER, HEIM, *B.* **38**, 472). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkalische Lösung von Phenanthrol-(9) (Bd. VI, S. 706) unter Eiskühlung bildet sich 10-Benzolazo-phenanthrol-(9) (S. 174) (WERNER, *A.* **321**, 303).

Beim Eintragen einer Benzoldiazoniumchloridlösung in eine auf ca. 75° erwärmte, $50^0/_0$ige wäßr. Lösung von Brenzcatechin bilden sich 3.4(?)-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 990), wenig Brenzcatechinmonophenyläther (Bd. VI, S. 772) und ein Öl, das beim Destillieren eine bei 147,5—148,5° schmelzende krystallisierende Verbindung liefert (NORRIS, MACINTIRE, CORSE, *Am.* **29**, 125). Bei der Einw. einer konz. Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine alkoh. Lösung von Brenzcatechin in Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte entsteht 4-Benzolazo-brenzcatechin (S. 176) (WITT, F. MAYER, *B.* **26**, 1073; vgl. WITT, JOHNSON, *B.* **26**, 1908 Anm.). Diazobenzol kuppelt mit Brenzcatechinmonomethyläther (Bd. VI, S. 768) in wäßrig-alkalischer Lösung bei 0° zu 4-Benzolazo-brenzcatechin-2-methyläther (S. 177) und 3.5-Bis-benzolazo-brenzcatechin-1-methyläther (S. 178) (MAMELI, PINNA, *C.* **1907** II, 2044; JACOBSON, JAENICKE, F. MEYER, *B.* **29**, 2685, 2686). Bei der Einw. eines Benzoldiazoniumsalzes auf eine wäßrige, schwach saure oder alkalische Lösung der äquimolekularen Menge Resorcins (Bd. VI, S. 796) entsteht 4-Benzolazo-resorcin (S. 180) (TYPKE, *B.* **10**, 1577; WALLACH, *B.* **15**, 24; WAL., B. FISCHER, *B.* **15**, 2816; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 880; vgl. BAEYER, JÄGER, *B.* **8**, 151) neben wenig 2-Benzolazo-resorcin (S. 179) (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1122; BECHHOLD, *B.* **22**, 2377) und Bis-benzolazo-resorcin (LIEB., v. KOST., *B.* **17**, 880; WILL, PUK., *B.* **20**, 1121; v. KOST., *B.* **20**, 3137; **21**, 3117, 3118; vgl. TYP., *B.* **10**, 1577; WAL., B. FI., *B.* **15**, 2819). Bei der Kupplung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in Gegenwart von Soda oder Natriumacetat bildet sich 2.4-Bis-benzolazo-resorcin (S. 185), während in verdünnter überschüssiger Alkalilösung 4.6-Bis-benzolazo-resorcin (S. 186) entsteht (v. KOST., *B.* **21**, 3117, 3118). 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid reagieren mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in alkal. Lösung unter Bildung von 2.4.6-Tris-benzolazo-resorcin (S. 188) (ORNDORFF, RAY, *B.* **40**, 3211; *Am.* **44** [1910], 10). Reaktion mit Nitrosoresorcin (Oxychinonoxim) s. S. 445. Benzoldiazoniumsalze und Benzolnormaldiazotate führen, selbst bei 0°, Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzol in Chinon über (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1021; ANGELI, *B.* **63** [1930], 1978). Beim Eintragen einer natronalkalischen Lösung von Kreosol (Bd. VI, S. 878) in eine Benzoldiazoniumchloridlösung entsteht 5-Benzolazo-4-oxy-3-methoxy-toluol (S. 191) (AUWERS, *A.* **365**, 291, 298). Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von Benzoldiazoniumnitrat und Orcin (Bd. VI, S. 882) wird 2(?)-Benzolazo-3.5-dioxy-toluol (S. 191) erhalten (TYPKE, *B.* **10**, 1579). Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit Isoeugenol (Bd. VI, S. 955) in alkal. Lösung bildet sich Benzolazo-isoeugenol (S. 193) (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4125, 4135; PUXEDDU, *R. A. L.* [5] **15** II, 131); in analoger Weise verläuft die Reaktion mit Eugenol (Bd. VI, S. 961) (BOR., STREIT., *B.* **37**, 4125, 4135; ODDO, PUX., *G.* **35** I, 62; AUWERS, *B.* **41**, 410). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1.2-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 975) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat oder in alkoh. Lösung entsteht 4-Benzolazo-1.2-dioxy-naphthalin (S. 198) (WITT, D. R. P. 49979; *Frdl.* **2**, 333; ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 82). Benzoldiazoniumchlorid gibt mit 1 Mol.-Gew. 2.3-Dioxynaphthalin (Bd. VI, S. 982) in schwach essigsaurer Suspension 1-Benzolazo-2.3-dioxy-naphthalin (S. 200) (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 520). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit 2.6-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 984) in alkal. Lösung unter Bildung von 1-Benzolazo-2.6-dioxy-naphthalin (S. 200) und 1.5-Bis-benzolazo-2.6-dioxy-naphthalin (S. 201) (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3276), während mit 2.7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985) nur 1-Benzolazo-2.7-dioxy-naphthalin (S. 201) erhalten wird (CLAUSIUS, *B.* **23**, 523). Diazobenzol läßt sich mit α-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1053) kuppeln (JULIUS, *Ch. I.* **10**, 99; POZZI-ESCOT, *Bl.* [3] **31**, 1275, 1276), während mit β-Dinaphthol (Bd. VI, S. 1051) keine Kupplung eintritt (JUL., *Ch. I.* **10**, 99; *C.* **1905** I, 447).

Vgl. S. 426 bis 428.

Beim Erwärmen von festem Benzoldiazoniumchlorid mit Glycerin (Bd. I, S. 502) auf dem Wasserbade entsteht Glycerin-α-phenyläther (Bd. VI, S. 149) (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2062, 2063). Benzoldiazoniumnitrat verbindet sich mit Pyrogallol in alkal. Lösung zu Benzolazopyrogallol (S. 204) (STEBBINS, *B.* **13**, 44; *Am. Soc.* **1**, 466); die Reaktion verläuft wenig glatt (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 66975; *Frdl.* **3**, 637). Beim Zusammenbringen wäßr. Lösungen von Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092), salpetersaurem Anilin und Alkalinitrit erhält man Benzolazo-phloroglucin (S. 204) (EKECRANTZ, RISING, *Öf. Sv.* **1897**, 640) und Bis-benzolazo-phloroglucin (S. 205) (WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 226; vgl. EK., RI.). Aus Benzoldiazoniumsulfat und Phloroglucin in Gegenwart von Sodalösung oder Alkali entsteht ausschließlich Tris-benzolazo-phloroglucin (S. 206) (PERKIN, *Soc.* **71**, 1154, 1155). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 1.3.6-Trioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1133) in salzsaurer Lösung x-Benzolazo-1.3.6-trioxy-naphthalin (S. 206) (R. MEYER, HARTMANN, *B.* **38**, 3955).

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-Verbindungen, Oxy-oxo-Verbindungen und ihren Derivaten. Reaktion zwischen Diazobenzol und Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 585. Diazobenzol reagiert mit Acetaldehyd in alkal. Lösung bei 0° unter Bildung von [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (BAMBERGER, J. MÜLLER. *B.* **27**, 148; *J. pr.* [2] **64**, 199; vgl. BORSCHE, *B.* **40**, 739). Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid mit 2 Mol.-Gew. Acetaldoxim (Bd. I, S. 608) in alkal. Lösung führt zur Bildung einer Verbindung $C_{10}H_{14}O_2N_4$ (S. 459); analog zusammengesetzte Verbindungen werden mit anderen Aldoximen sowie mit aliphatischen Ketoximen erhalten (MAI, *B.* **25**, 1687; BAM., *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 876; *A.* **353**, 228). Benzoldiazoniumnitrat liefert mit dem Natriumsalz des Nitroacetaldoxims (Bd. I, S. 627) in wäßr. Lösung Phenylhydrazono-nitroacetaldoxim (Bd. XV, S. 338) (KIMICH, *B.* **10**, 141). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchloridlösung auf Aceton (Bd. I, S. 635) in Gegenwart von Alkalilauge entsteht N.N'-Diphenyl-C-acetyl-formazan (S. 28) neben [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2793; BAM., WHEELRIGHT, *B.* **25**, 3210; BAM., LORENZEN, *B.* **25**, 3544). Benzoldiazoniumperbromid liefert bei der Reaktion mit Aceton Bromaceton (Bd. I, S. 657) und Benzoldiazoniumbromid (HANTZSCH, *B.* **28**, 2762; BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2608), mit Acetophenon (Bd. VII, S. 271) ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) und Benzoldiazoniumbromid (BÜ., SCHMA., *B.* **41**, 2608). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine auf —10° abgekühlte wäßrig-alkoholische Lösung von Benzaldehyd-guanylhydrazon (Bd. VII, S. 229) entsteht N-Phenyl-N'-guanyl-C-phenyl-formazan (Guanazylbenzol, S. 18) (WEDEKIND, *B.* **30**, 446). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Anthron (Bd. VII, S. 473) in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Kühlung bildet sich Anthrachinon-mono-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 175) (KAUFLER, SUCHANNEK, *B.* **40**, 518, 521). Benzoldiazoniumchlorid gibt bei der Einw. von Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) in Gegenwart von 10%iger Natronlauge unter Kühlung α-Isonitroso-α-phenyl-aceton (Bd. VII, S. 677) (BORSCHE, *B.* **40**, 737, 739). Malondialdehyd (Bd. I, S. 765) bildet mit Benzoldiazoniumacetat α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-propan (Benzolazomalondialdehyd, Bd. XV, S. 178) (CLAISEN, *B.* **36**, 3668). Chlormalondialdehyd (Bd. I, S. 765) reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßriger, überschüssiges Natriumacetat enthaltender Lösung unter Bildung von Phenylhydrazono-chloracetaldehyd (Bd. XV, S. 338) (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **38**, 2987). Beim Versetzen einer eiskalten Lösung des Natriumsalzes des Acetessigaldehyds (Bd. I, S. 767) mit einer verd. Benzoldiazoniumchloridlösung entsteht α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-butan (Benzolazo-acetessigaldehyd, Bd. XV, S. 179) (BEYER, CLAISEN, *B.* **21**, 1699). Beim Vermischen wäßr. Lösungen äquimolekularer Mengen von Benzoldiazoniumchlorid und dem Natriumsalz des Acetylacetons (Bd. I, S. 777) (BEY., CLAI., *B.* **21**, 1702) oder beim Hinzufügen einer Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer wäßr. Lösung von Acetylaceton in Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, *B.* **35**, 2188) bildet sich β.δ-Dioxo-γ-phenylhydrazono-pentan (Benzolazo-acetylaceton, Bd. XV, S. 179). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine gut gekühlte wäßrig-alkoholiche, mit überschüssigem Kaliumacetat versetzte Lösung von Chlor-acetylaceton (Bd. I, S. 785) bildet sich α-Chlor-α-phenylhydrazono-aceton (Bd. XV, S. 342) (DIECK., PLATZ, *B.* **38**, 2989). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) in Gegenwart von Natriumacetat Diacetyl-mono-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 158); analog verläuft die Reaktion mit Äthyl-acetylaceton (Bd. I, S. 794) unter Bildung des 3-Phenylhydrazons des Pentandions-(2.3) (Bd. XV, S. 159) (FAVREL, *C. r.* **132**, 41, 42). Cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) reagiert mit Diazobenzol in essigsaurer Lösung unter sofortiger Abscheidung des 1-Phenylhydrazons des Cyclopentantrions-(1.2.3) (Bd. XV, S. 180), während die Kuppelung mit 3-Chlor-cyclopentandion-(1.2) (Bd. VII, S. 552) in essigsaurer Lösung nicht gelingt (DIECKMANN, *B.* **35**, 3212, 3214). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Formyl-campher (Bd. VII, S. 591) in Natronlauge bildet sich Campherchinon-phenylhydrazon-(3) (Bd. XV, S. 165) (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 347). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Chinonmonoxim (Bd. VII, S. 622) in alkal. Lösung 2-Phenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (Bd. VII, S. 740) und 2.6-Diphenyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)

Vgl. S. 426 bis 428.

(Bd. VII, S. 825) neben harzigen Produkten (BORSCHE, *B.* **32**, 2935; *A.* **312**, 211). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Isonitroso-acetophenon (Bd. VII, S. 671) in alkal. Lösung entsteht α-Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) (BORSCHE, *B.* **40**, 743). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit dem Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds (Bd. VII, S. 679) in wäßr. Lösung unter Bildung von α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-propan (Benzolazo-benzoylacetaldehyd, Bd. XV, S. *181*) (BEYER, CLAISEN, *B.* **21**, *1138*, *1704*). Das Natriumsalz des Benzoylacetons (Bd. VII, S. 680) liefert mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α-phenyl-butan (Benzolazo-benzoylaceton, Bd. XV, S. 181) (BEY., CLAI., *B.* **21**, 1705); bei Anwendung eines Alkaliüberschusses entsteht daneben in überwiegender Menge N.N'-Diphenyl-C-benzoyl-formazan (S. 29) (BAMBERGER, WITTER, *B.* **26**, 2787; *J. pr.* [2] **65**, 140). Beim Versetzen einer Lösung von α.γ-Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) in möglichst wenig verd. Natronlauge mit Benzoldiazoniumchloridlösung und Natriumacetat bildet sich 1.3-Dioxo-2-phenylhydrazono-hydrinden (β-Benzolazo-α.γ-diketo-hydrinden, Bd. XV, S. 181) (W. WISLICENUS, REITZENSTEIN, *A.* **277**, 363). Aus Phenyldihydroresorcin (Bd. VII, S. 706) und Benzoldiazoniumchlorid in überschüssiger Sodalösung erhält man das 4-Phenylhydrazon des 1-Phenyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Benzolazo-phenyldihydroresorcin, Bd. XV, S. 181) (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 308). Benzoldiazoniumchlorid wirkt auf eine gekühlte wäßrig-alkoholische Lösung von Dibenzoylmethannatrium (Bd. VII, S. 769) unter Bildung von α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α.γ-diphenyl-propan (Benzolazo-dibenzoylmethan, Bd. XV, S. 182) ein (BEY., CLAI., *B.* **21**, 1703). Diacetylaceton (Bd. I, S. 808) liefert mit 4 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung unter Kühlung das 1.3.5.7-Tetrakis-phenylhydrazon des Heptanpenton-(2.3.4.5.6)-dials-(1.7)(?) [Tetrakis-benzolazo-diacetylaceton(?), Bd. XV, S. 185] (FEIST, BELART, *B.* **28**, 1826). Bei der Einw. einer neutralen Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine alkoh. Lösung der Enolform des Acetyl-dibenzoyl-methans (Bd. VII, S. 872) in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat bei 0^0 entsteht der Benzoldiazoäther der Enolform des Acetyl-dibenzoyl-methans (S. 460) (DIMROTH, HARTMANN, *B.* **40**, 4462; **41**, 4013, 4025; DIM., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534; DIM., Privatmitteilung); analog verläuft die Reaktion mit der Enolform des Tribenzoylmethans (Bd. VII, S. 877) (DIM., HART., *B.* **41**, 4020; vgl. DIM., LEI., FR., *B.* **50** [1917], 1534).

Läßt man Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer möglichst konz. Lösung von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in der gerade ausreichenden Menge Natronlauge fließen, so erhält man 5-Benzolazo-salicylaldehyd (S. 216) (TUMMELEY, *A.* **251**, 182). Salicylaldehyd-guanylhydrazon (Bd. VIII, S. 52) liefert mit einer durch Natriumcarbonat genau neutralisierten Benzoldiazoniumchloridlösung N-Phenyl-N'-guanyl-C-[2-oxy-phenyl]-formazan (Io-Oxy-guanazylbenzol, S. 28) (WEDEKIND, *B.* **31**, 2354). Mit 3-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 58) und mit 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) läßt sich Diazobenzol nicht kuppeln (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2094, 2097, 2098; BOR., STREITBERGER, *B.* **37**, 4116). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lösung von ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon (Bd. VIII, S. 191) entsteht in geringer Menge ω-[5-Benzolazo-2-oxy-benzal]-acetophenon (S. 219) (BOR., *B.* **33**, 1325, 1328; BOR., BOL., *B.* **34**, 2094). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine auf 0^0 abgekühlte Lösung von 4-Nitroso-resorcin (Bd. VIII, S. 235) in Sodalösung bildet sich 2-Benzolazo-4-nitroso-resorcin (bezw. desmotrope Formen) (Bd. XV, S. 183) (v. KOSTANECKI, *B.* **21**, 3112; D. R. P. 46479; *Frdl.* **2**, 330). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit Resorcylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von 5-Benzolazo-2.4-dioxy-benzaldehyd (S. 220) (BOR., BOL., *B.* **34**, 2095, 2098). Liefert mit Vanillin (Bd. VIII, S. 247) in alkal. Lösung eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_3N_4$(?) (S. 459) (PUXEDDU, *G.* **37** I, 593). Beim Versetzen einer schwach essigsauren Lösung des Natriumsalzes des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden Lösung von Benzoldiazoniumchlorid erhält man 3-Benzolazo-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (bezw. desmotrope Formen) (Bd. XV, S. 183) (KEHRMANN, GOLDENBERG, *B.* **30**, 2127). Durch Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf Cotoin (Bd. VIII, S. 419) in verd. Sodalösung entsteht Benzolazo-cotoin (S. 222) (PERKIN, MARTIN, *Soc.* **71**, 1149). Mit Phloretin (Bd. VIII, S. 498) entsteht unter ähnlichen Bedingungen Bis-benzolazo-phloretin (S. 223) (PER., MAR., *Soc.* **71**, 1151), mit Maclurin (Bd. VIII, S. 538) Bis-benzolazo-maclurin (S. 224) (BEDFORD, PER., *Soc.* **67**, 934; PER., *Soc.* **71**, 186). Über Einw. von Diazobenzol auf Zuckerarten vgl. CONRAD, v. MOTESICZKY, D. R. P. 110767; *Frdl.* **5**, 653; *C.* **1900** II, 546; HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2064.

Beispiele für die Einwirkung von Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren und ihren Derivaten. Zur Einwirkung von Ameisensäure auf Benzoldiazoniumnitrat vgl. ORNDORFF, *Am.* **10**, 368. Beim Hinzufügen einer kalten wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumsulfat oder -nitrat zu einer gut gekühlten wäßr. Lösung von überschüssigem Kaliumcyanid (Bd. II, S. 41) entsteht Benzolazo-iminoacetonitril (S. 20) (GABRIEL, *B.* **12**, 1638; vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 670, 2074; HANTZSCH, *B.* **31**, 636). Fügt man dagegen Kaliumcyanid zu einer überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung von Benzoldiazonium-

Vgl. S. 426 bis 428.

chlorid, so entsteht ein öliges (nicht rein dargestelltes) Benzol-syn-diazocyanid (HANTZSCH, SCHU., *B.* **28**, 671; vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2534; HANTZSCH, *B.* **33**, 2164, 2166, 2178). Beim Eintröpfeln einer Benzoldiazoniumchloridlösung in eine auf 90° erhitzte wäßr. Kaliumkupfercyanürlösung (hergestellt aus Kupfersulfat und Kaliumcyanid in heißem Wasser) bildet sich Benzonitril (Bd. IX, S. 275) (SANDMEYER, *B.* **17**, 2653). Einwirkung von Ferrocyankalium (Bd. II, S. 71) s. S. 436. Diazobenzol liefert mit Ferricyanwasserstoffsäure ein Salz $[C_6H_5\cdot N_2]_3H_3[Fe(CN)_6]_2$ (S. 432) (GRIESS, *B.* **12**, 2120). Einwirkung von Ferricyankalium s. S. 435. Mit Nitroprussidwasserstoffsäure (Bd. II, S. 87) bildet Diazobenzol ein Salz $C_6H_5\cdot N_2\cdot H[Fe(CN)_5(NO)] + H_2O$ (S. 433) (GRIESS, *B.* **12**, 2120). Beim Erwärmen von Benzoldiazoniumchlorid mit Eisessig entsteht neben Chlorbenzol Phenylacetat (Bd. VI, S. 152); und zwar erhält man letzteres bis zu ca. 57% bei Anwendung von 1 Mol.-Gew. Eisessig, zu ca. 75% bei Anwendung von 10 Mol.-Gew. Eisessig; bei Gegenwart von Kaliumacetat kann die Ausbeute an Phenylacetat fast bis zu 100% gesteigert werden (HANTZSCH, *B.* **33**, 2527, 2535, 2536; vgl. ORNDORFF, *Am.* **10**, 368). Löst man Benzoldiazoniumsulfat in möglichst wenig Essigsäureanhydrid und versetzt in der Kälte mit Kupferpulver, so erhält man Diphenyl (50% der theoretischen Ausbeute) (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2049). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine alkal. Benzoldiazoniumsalzlösung entsteht N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 651; vgl. HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 229). Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Chloressigsäure und auf Bromessigsäure in alkal. Lösung: WEDEKIND, *B.* **30**, 2996. Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit dem Kaliumsalz des Nitroessigsäuremethylesters (Bd. II, S. 225) in wäßr. Lösung in der Kälte unter Bildung von Phenylhydrazono-nitroessigsäure-methylester (Bd. XV, S. 271) (WIELAND, *A.* **328**, 250); analog verläuft die Reaktion mit den Ammoniumsalzen des Nitroacetamids (Bd. II, S. 226) und Nitroacetonitrils (Bd. II, S. 227) (STEINKOPF, BOHRMANN, *B.* **41**, 1050, 1050 Anm. 2). Bei der Einw. von Benzoylchlorid (Bd. IX, S. 182) auf Benzolnormaldiazotat, erhalten aus Benzoldiazoniumchlorid und Alkalilauge, entsteht N-Nitroso-benzanilid (Bd. XII, S. 582) (WOHL, *B.* **25**, 3632; v. PECH., FRO., *B.* **27**, 653; BAMBERGER, *B.* **30**, 214; HANTZSCH, *B.* **30**, 623; **32**, 1718; HANTZSCH, WECH., *A.* **325**, 226). N-Nitroso-benzanilid entsteht auch beim Behandeln von Benzolisodiazotat mit Benzoylchlorid in Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung (HANTZSCH, *B.* **30**, 623, 624; **32**, 1718). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Benzamidin (Bd. IX, S. 280) in Natronlauge entsteht Benzoldiazo-benzamidin $C_6H_5\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_5$ (bezw. desmotrope Formen) (Syst. No. 2228) (PINNER, *B.* **22**, 1609; PIN., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 170). Benzhydroxamsäure (Bd. IX, S. 301), in Natronlauge gelöst, liefert bei der Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung ein Produkt, das beim Erhitzen mit Alkohol Benzanilid und Stickoxydul liefert (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** I, 656). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304) bildet sich als Hauptprodukt 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazolin

$$\begin{array}{l} HN\text{——}C\cdot C_6H_5 \\ (H_2N)(C_6H_5)\overset{|}{C}\ \ O\ \ N \end{array}$$

(Syst. No. 4607), daneben Diazoaminobenzol (STIEGLITZ, *B.* **22**, 3148). Trägt man eine wäßr. Benzoldiazoniumsulfatlösung in eine eiskalte wäßrige Lösung von Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) ein, so fällt 1-Phenyl-4-benzoyl-tetrazen-(1) (Syst. No. 2248) krystallinisch aus, das schon in der wäßr. Lösung teils in Azidobenzol und Benzamid, teils in Benzazid (Bd. IX, S. 332) und Anilin zerfällt; bei Anwendung einer angesäuerten Benzoylhydrazinlösung findet nur Spaltung im zweiten Sinne statt (CURTIUS, *B.* **26**, 1269; *J. pr.* [2] **50**, 286); in analoger Weise wird mit Hippurylhydrazin (Bd. IX, S. 246) 1-Phenyl-4-hippuryl-tetrazen-(1) (Syst. No. 2248) erhalten (CUR., *B.* **26**, 1268; WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2741; vgl. DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43** [1910], 2906; K. A. HOFMANN, HOCK, KIRMREUTHER, *A.* **380** [1911], 134). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von 4-Nitrobenzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in alkoh. Kalilauge entsteht 4-Nitro-benzoylcyanid-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 351) (PERKIN, *Soc.* **43**, 111; *B.* **16**, 341). Benzoldiazoniumacetat liefert mit dem Natriumsalz des Phenylnitroacetonitrils (Bd. IX, S. 457) ein Produkt, das sich spontan in ein Gemenge von viel Benzoylcyanid-[4-nitro-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 482) und wenig Benzoylcyanid-[2-nitro-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 459) umlagert (PON., GIO., *G.* **39** II, 550). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2.4-Dinitrophenylessigsäure-methylester (Bd. IX, S. 459) in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat wird 2.4-Dinitro-phenylglyoxylsäure-methylester-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 351) gebildet (V. MEYER, *B.* **20**, 535; **22**, 319; A. MEYER, *B.* **21**, 1307).

Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Malonsäure (Bd. II, S. 566) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht N.N'-Diphenyl-formazan (S. 13), bei Anwendung von überschüssigem Benzoldiazoniumchlorid [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (v. PECHMANN, *B.* **25**, 3176, 3178, 3186, 3189). Läßt man eine Benzoldiazoniumacetatlösung auf Malonsäure in Gegenwart von salpetriger Säure einwirken, so bildet sich Benzolazoformaldoxim (S. 13) (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 368, 380). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von Mesoxalsäure-dimethylester-phenylhydrazon (Benzol-

Vgl. S. 426 bis 428.

azomalonsäure-dimethylester, Bd. XV, S. 370) (Bülow, Ganghofer, *B.* **37**, 4170; Hantzsch, Thompson, *B.* **38**, 2273). Analog verläuft die Reaktion mit Malonsäurediäthylester (R. Meyer, *B.* **24**, 1241; Hantzsch, Thompson, *B.* **38**, 2272). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung des Natriummalonsäurediäthylesters mit einer alkoh. Auflösung von festem Benzoldiazoniumchlorid in der Kälte entsteht N.N'-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester (S. 21) (v. Pechmann, *B.* **25**, 3176, 3178, 3184). Durch Versetzen einer wäßr. Lösung von Cyanessigsäure (Bd. II, S. 583) mit einer Benzoldiazoniumchloridlösung und Neutralisieren der Lösung mit Natriumcarbonat (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 400) oder durch Eintragen einer durch Verseifen von Cyanessigsäureäthylester mit verd. Natronlauge hergestellten Cyanessigsäurelösung in eine vorsichtig alkalisch gemachte Diazobenzollösung bei 0° (Wedekind, *B.* **30**, 2994, 2995; vgl. v. Rothenburg, *B.* **27**, 689) erhält man N.N'-Diphenyl-C-cyan-formazan (S. 22). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Cyanessigsäureäthylester in alkoh. Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (Weissbach, *J. pr.* [2] **67**, 396; vgl. Hantzsch, Thompson, *B.* **38**, 2269; Krückeberg, *J. pr.* [2] **46**, 579; **49**, 323) oder auf Natriumcyanessigsäureäthylester in alkoh. Lösung (Haller, *C. r.* **106**, 1171; Haller, Brancovici, *C. r.* **116**, 715; vgl. Krü., *J. pr.* [2] **49**, 330) entsteht ein Gemisch der α- und β-Form des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (Benzolazo-cyanessigsäure-äthylesters, Bd. XV, S. 371). Malonsäuredinitril (Bd. II, S. 589) liefert bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz in wäßrig-alkalischer Lösung (Schmidtmann, *B.* **29**, 1174) oder besser in alkoh. Lösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (Hantzsch, Thomp., *B.* **38**, 2273) Mesoxalsäure-dinitril-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 373). Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine alkoh. Lösung von Methylmalonsäurediäthylester (Bd. II, S. 629) in Gegenwart von Natriumacetat wird Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon (α-Form) (Bd. XV, S. 339) gebildet (Favrel, *C. r.* **132**, 1336; *Bl.* [3] **27**, 324). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit dem — nicht näher beschriebenen — Methylmalonsäure-methylester-nitril auf Zusatz von verd. Natronlauge bis zur alkal. Reaktion unter Bildung von Brenztraubensäurenitril-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 340) (Fav., *C. r.* **132**, 983; *Bl.* [3] **27**, 194). Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Glutaconsäure (Bd. II, S. 758) in wäßriger, Natriumacetat enthaltender Lösung mit einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid erhält man β-[N.N'-Diphenyl-formazyl]-acrylsäure (S. 22) (Henrich, Thomas, *B.* **40**, 4927). Glutaconsäure-diäthylester (Bd. II, S. 759) liefert in verdünnter alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat unter Eiskühlung mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid den (nicht näher beschriebenen) Diäthylester der Phenylhydrazono-glutaconsäure (Bd. XV, S. 378), mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid den γ-Benzolazo-α-phenylhydrazono-glutaconsäure-diäthylester (S. 31) (Henrich, *B.* **35**, 1666; Henrich, Thomas, *B.* **40**, 4928).

Beispiele für die Einwirkung von Oxy-carbonsäuren und ihren Derivaten. Versetzt man eine Benzoldiazoniumsulfatlösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumcyanat (Bd. III, S. 31) und darauf mit Kupferpulver, so bildet sich hauptsächlich Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (Gattermann, *B.* **23**, 1225; Gat., Cantzler, *B.* **25**, 1086, 1091 Anm.). Bei gelindem Erwärmen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumsulfat mit Rhodanwasserstoffsäure (Bd. III, S. 140) entsteht nur wenig Phenylrhodanid (Bd. VI, S. 312) (Billeter, *B.* **7**, 1754); etwas mehr Phenylrhodanid entsteht bei Anwendung von Kaliumrhodanid (Thurnauer, *B.* **23**, 770). Phenylrhodanid wird in größeren Mengen erhalten, wenn man eine Benzoldiazoniumsulfatlösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumrhodanid versetzt und allmählich Kupferrhodanürpaste (hergestellt aus Kupfervitriol, Eisenvitriol und Kaliumrhodanid) einträgt (Gat., Hausknecht, *B.* **23**, 739). Durch Behandeln von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumnitrat oder -sulfat mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Kaliumdithiocarbonat (erhalten durch Kochen von Schwefelkohlenstoff mit festem Kali) in wäßr. Lösung und Zersetzen des entstandenen Produktes durch Erwärmen erhält man Dithiokohlensäure-O.S-diphenylester (Bd. VI, S. 312) und Dithiokohlensäure-S.S-diphenylester (Bd. VI, S. 312) (Daccomo, *Annali di chimica e di farmacologia* [5] **13**, 275, 277; *J.* **1891**, 1603). Durch Mischen eiskalter Lösungen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 1 Mol.-Gew. äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) und vorsichtiges Erwärmen des entstandenen Produktes bildet sich Dithiokohlensäure-O-äthylester-S-phenylester (Bd. VI, S. 312) (Leuckart, *J. pr.* [2] **41**, 186). Beim Eintragen einer neutralen oder essigsauren Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in eine wäßr. Lösung von Thioglykolsäure (Bd. III, S. 244) bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Benzoldiazothioglykolsäure (S. 493) (Kalle & Co., D. R. P. 194 040; *C.* **1908** I, 1221).

Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine mit Soda neutralisierte Lösung von 1 Mol.-Gew. cis-3-Oxy-hexahydrobenzoesäure (Bd. X, S. 5) unter Kühlung entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{16}ON_4$ (S. 459) (Einhorn, Coblitz, *A.* **291**, 302). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz auf 1 Mol.-Gew. Salicylsäure (Bd. X, S. 43) in ätzalkalischer Lösung (Stebbins, *B.* **13**, 716; Limpricht, *A.* **263**, 224; Puxeddu, *G.* **36** II, 88) oder in sodaalkalischer Lösung (v. Kostanecki, Zibell, *B.* **24**, 1696) entsteht 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245); bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-

Gew. Salicylsäure in ätzalkalischer Lösung erhält man, neben 5-Benzolazo-salicylsäure, 3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure (S. 252) und 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129) (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3450). Salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 70) reagiert in alkal. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von 5-Benzolazo-salicylsäure-methylester (S. 247) (LIM., *A.* **263**, 227, 228), mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung von 3.5-Bis-benzolazo-salicylsäure-methylester (S. 253) (GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 398). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit 1 Mol.-Gew. Salol (Bd. X, S. 76) in alkal. Lösung unter Bildung von 5-Benzolazo-salicylsäure-phenylester (S. 249) und 4-Oxy-azobenzol (S. 96) (LIM., *A.* **263**, 229; GRAND., GUIS., FREI., *B.* **40**, 3450; GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 397). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf Salicylsäure-hydrazid (Bd. X, S. 100) in wäßr. Lösung in Gegenwart von etwas Salpetersäure entsteht Salicylsäure-azid (Bd. X, S. 100) (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 240). Die Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat auf 3-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134) in ätzalkalischer Lösung (LIM., *A.* **263**, 234; PUX., *G.* **36** II, 309) oder besser in sodaalkalischer Lösung (v. KOST., ZI., *B.* **24**, 1696; GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 406) führt zu 6-Benzolazo-3-oxy-benzoesäure (S. 253); bei Anwendung von 2 Mol-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in Natriumcarbonatlösung entstehen zwei Bis-benzolazo-3-oxy-benzoesäuren mit den Schmelzpunkten 222—223° und 226—227° (S. 255) (GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 407). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf 3-Oxy-benzhydrazid (Bd. X, S. 142) in wäßriger, mit etwas Salpetersäure versetzter Lösung entsteht 3-Oxy-benzazid (Bd. X, S. 142) (STR., RAD., *J. pr.* [2] **52**, 235). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) in sodaalkalischer Lösung 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) und geringe Mengen 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure (S. 255); in ätzalkalischer Lösung entsteht daneben noch 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129) (GRAND., FREI., *B.* **40**, 3454; *J. pr.* [2] **78**, 385, 402; vgl. v. KOST., ZI., *B.* **24**, 1696; LIM., *A.* **263**, 237). 4-Oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 159) läßt sich in sodaalkalischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid glatt zu 3-Benzolazo-4-oxy-benzoesäure-äthylester (S. 256) kuppeln (GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 404; vgl. BAYER & Co., D.R.P. 111932; *C.* **1900** II, 650), während bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid Kuppelung unter Abspaltung der Carbäthoxygruppe eintritt (GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 404). Bei Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf 4-Oxy-benzhydrazid (Bd. X, S. 174) in wäßr. Lösung bildet sich 4-Oxy-benzazid (Bd. X, S. 175) (STR., RAD., *J. pr.* [2] **52**, 238). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Hydro-o-cumarsäure (Bd. X, S. 241) in sodaalkalischer Lösung 5-Benzolazo-hydro-o-cumarsäure (S. 258) und 3.5-Bis-benzolazo-hydro-o-cumarsäure (S. 258); in analoger Weise reagiert Hydro-m-cumarsäure (Bd. X, S. 244) unter Bildung von 6-Benzolazo-hydro-m-cumarsäure (S. 258) und 4.6-Bis-benzolazo-hydro-m-cumarsäure (S. 258), während mit Hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 244) nur 3-Benzolazo-hydro-p-cumarsäure (S. 258) entsteht (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4119, 4121, 4129, 4130, 4131). Mit o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288) liefert Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer oder alkoholischer Lösung bei Zusatz von Natriumacetat nur 5-Benzolazo-o-cumarsäure (S. 259) (BOR., STREIT., *B.* **37**, 4118, 4121, 4126). Behandelt man das Kaliumsalz der Cumarinsäure (Bd. X, S. 291) mit einer Benzoldiazoniumchloridlösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat (BOR., *B.* **37**, 348; vgl. BOR., STREIT., *B.* **37**, 4116) bezw. Natriumacetat (MITCHELL, *Soc.* **87**, 1230) und säuert die Lösung mit verd. Essigsäure (BOR.) bezw. verd. Schwefelsäure (MIT.) an, so erhält man das 6-Benzolazo-cumarin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2656).

$C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ [Ring] CH CH / CO O

Mit m-Cumarsäure (Bd. X, S. 294) verbindet sich Benzoldiazoniumchlorid in sodaalkalischer Lösung oder besser in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat langsam zu 6-Benzolazo-m-cumarsäure (S. 259) (BOR., STREIT., *B.* **37**, 4118, 4121, 4122, 4128). Zur Reaktion von p-Cumarsäure (Bd. X, S. 297) mit Benzoldiazoniumchlorid vgl. BOR., STREIT., *B.* **37**, 4119, 4121, 4129. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 328) in verdünnter alkalischer Lösung entsteht 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* **20**, 1275). 1-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 331) wird durch 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung in 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (S. 260) übergeführt (NIE., GUI., *B.* **20**, 1275; GRAND., *B.* **39**, 3610); bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid entsteht vorwiegend 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) neben geringen Mengen 4-Benzolazo-1-oxy-naphthoesäure-(2) (GRAND., *B.* **39**, 3609). 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung unter Bildung von 4-Benzolazo-3-oxy-naphthoesäure-(2) (S. 261) (v. KOSTANECKI, *B.* **26**, 2898).

Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 2.4-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 377) in sehr verd. Natronlauge unter Kühlung 5-Benzolazo-2.4-dioxy-benzoesäure (S. 262) und 4.6-Bis-benzolazo-resorcin (S. 186) (LIMPRICHT, *A.* **263**, 244). Mit Protocatechusäure (Bd. X, S. 389) ist Diazobenzol nicht kombinierbar (BEDFORD, PERKIN, *Soc.* **67**, 935). Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf „Acetoxy-fumarsäure-diäthylester", s. bei diesem, Bd. III, S. 469. Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 4-Oxy-5-methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (Bd. X, S. 513) in sodaalkalischer Lösung unter Kühlung 5-Benzolazo-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (S. 257) (BLANK, *B.* **26**, 603).

Vgl. S. 426 bis 428.

Beispiele für die Einwirkung von Oxo-carbonsäuren und Oxy-oxo-carbonsäuren sowie ihren Derivaten. Bei der Einw. einer alkal. Diazobenzollösung auf Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) oder ihre Ester entstehen N.N'-Diphenyl-formazyl-glyoxylsäure (S. 30), [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) und Oxalsäure (BAMBERGER, J. MÜLLER, *B.* **27**, 149; *J. pr.* [2] **64**, 203, 207). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit Natrium-formylessigsäureäthylester (Bd. III, S. 627) in wäßr. Lösung bei 0° unter Bildung von N.N'-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester (S. 21) und *β*-Oxo-*α*-phenylhydrazono-propionsäure-äthylester (Benzolazo-formylessigsäure-äthylester, Bd. XV, S. 357) (MICHAEL, *B.* **38**, 2101). Die Natriumverbindung des Cyanacetaldehyds (Bd. III, S. 628) liefert in wäßr. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid *β*-Oxo-*α*-phenylhydrazono-propionsäure-nitril (Bd. XV, S. 358) (CLAISEN, *B.* **36**, 3666). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure (Bd. III, S. 630) in Gegenwart von Natriumacetat Methylglyoxal-*ω*-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 155) (JAPP, KLINGEMANN, *A.* **247**, 217), neben etwas N.N'-Diphenyl-C-acetyl-formazan (S. 28) (BAMBERGER, *B.* **24**, 3260, 3262; **25**, 3553; BAM., WHEELWRIGHT, *J. pr.* [2] **65**, 123). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure in Gegenwart von überschüssiger, mit Eis versetzter Sodalösung entsteht N.N'-Diphenyl-C-acetyl-formazan (BAM., LORENZEN, *B.* **25**, 3544, 3545; BAM., *B.* **25**, 3553; BAM., WHEEL., *J. pr.* [2] **65**, 124); verwendet man bei dieser Reaktion statt Sodalösung freies Alkali, so bildet sich als Nebenprodukt noch [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (BAM., *B.* **24**, 3262, 3264; **25**, 3553; BAM., LOR., *B.* **25**, 3544; BAM., WHEEL., *J. pr.* [2] **65**, 124). Läßt man 3 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure in stark alkalischer Lösung unter Kühlung einwirken, so erhält man [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (BAM., WHEEL., *B.* **25**, 3210; *J. pr.* [2] **65**, 124, 138; BAM., *B.* **25**, 3549, 3553). Acetessigsäureäthylester verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz in verdünnter, nicht überschüssiger Kalilauge (ZÜBLIN, *B.* **11**, 1418; vgl. V. MEYER, *B.* **10**, 2075; BAM., WHEEL., *J. pr.* [2] **65**, 123, 125) oder in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat (v. RICHTER, MÜNZER, *B.* **17**, 1927) oder Natriumacetat (KJELLIN, *B.* **30**, 1966) zu *β*-Oxo-*α*-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, Bd. XV, S. 360). Dieser entsteht auch aus Acetessigester und Natrium-benzol-isodiazotat in schwach alkalisch-wäßriger Lösung (BÜLOW, *B.* **32**, 198). Läßt man auf Acetessigsäureäthylester 2 Mol.-Gew. oder mehr Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von freiem Ätzalkali einwirken, so erhält man unter intermediärer Bildung von Benzolazoacetessigester den N.N'-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester (S. 21) (BAM., WHEEL., *B.* **25**, 3202; *J. pr.* [2] **65**, 123, 124, 125; BAM., *B.* **25**, 3548, 3553). Mit *β*-Imino-buttersäure-äthylester (*β*-Amino-crotonsäure-äthylester, Bd. III, S. 654) vereinigt sich Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-salzsaurer Lösung zu *β*-Imino-*α*-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (*α*-Benzolazo-*β*-amino-crotonsäure-äthylester, Bd. XV, S. 361); analog verläuft die Reaktion mit *β*-Methylimino-buttersäure-äthylester (*β*-Methylamino-crotonsäure-äthylester, Bd. IV, S. 80); bleiben jedoch die sauren Lösungen längere Zeit stehen, so erhält man Benzolazoacetessigester (PRAGER, *B.* **34**, 3600). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Acetessigsäure-äthylester-oxim (Bd. III, S. 657) entsteht 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin $\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=}N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N{:}C\cdot CO \end{array}\!\!>\!O$ (Syst. No. 4298) (R. SCHIFF, *B.* **28**, 2732, 2733). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit *β*-Imino-butyronitril (Diacetonitril, Bd. III, S. 660) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat meist direkt unter Bildung von *β*-Oxo-*α*-phenylhydrazono-buttersäure-nitril (Bd. XV, S. 364); unter besonderen Bedingungen läßt sich als leicht veränderliches Zwischenprodukt die additionelle Verbindung des *β*-Imino-*α*-phenylhydrazono-buttersäure-nitrils mit *β*-Oxo-*α*-phenylhydrazono-buttersäure-nitril $C_{10}H_{10}N_4 + C_{10}H_9ON_3$ (Bd. XV, S. 364) erhalten (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 93). Mit *β*-Oximino-butyronitril (Bd. III, S. 661) liefert Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung *β*-Oxo-*α*-phenylhydrazono-buttersäure-nitril (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 95). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsulfat auf *α*-Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Phenylhydrazono-chloressigsäure-äthylester (Bd. XV, S. 270) (BOWACK, LAPWORTH, *Soc.* **87**, 1859; vgl. FAVREL, *C. r.* **134**, 1313); analog verläuft die Reaktion mit *α*-Brom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 664) (BOW., LAP., *Soc.* **87**, 1857; vgl. FAV., *Bl.* [4] **1**, 1240). Mit *γ*-Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 663) liefert Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat *γ*-Chlor-*β*-oxo-*α*-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Bd. XV, S. 364) (FAV., *C. r.* **145**, 195); analog verläuft die Reaktion mit *γ*-Brom-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 664) (FAV., *Bl.* [4] **1**, 1239; WOLFF, FERTIG, *A.* **313**, 12). Die Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit *α*-Formyl-propionsäure-äthylester (Bd. III, S. 669) in alkal. Lösung führt zu Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon (*α*-Form) (Bd. XV, S. 339) (MICHAEL, *B.* **38**, 2103). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Lävulinsäure (Bd. III, S. 671) in alkal. Lösung Diformazyl (S. 22) (BAM., KUHLEMANN, *B.* **26**, 2979; BAM., J. MÜ., *J. pr.* [2] **64**, 215). Bei der Einw. von *α*-Methyl-acetessigsäure (Bd. III, S. 678) auf Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat bildet sich Diacetyl-mono-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 158); analog verläuft die Reaktion mit *α*-Äthyl-acetessigsäure

Vgl. S. 426 bis 428.

unter Bildung des 3-Phenylhydrazons des Pentandions-(2.3) (Bd. XV, S. 159) (JAPP, KLIN., *B.* **21**, 549, 550; *A.* **247**, 218, 220). Zur Einw. einer alkal. Diazobenzollösung auf α-Methyl-acetessigsäure vgl. BAM., *B.* **25**, 3554; BAM., J. MÜ., *J. pr.* [2] **64**, 214. Die Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit der Natriumverbindung des α-Methyl-acetessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 679) in wäßrig-alkoholischer Lösung führt zu Brenztraubensäureäthylester-phenylhydrazon (α-Form) (Bd. XV, S. 339); analog verläuft die Reaktion mit der Natriumverbindung des α-Äthyl-acetessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 691) (JAPP, KLIN., *B.* **20**, 2942, 2943, 3285, 3400; *A.* **247**, 208, 216). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit β-Imino-α-methyl-n-valeriansäure-nitril (Dipropionitril, Bd. III, S. 688) in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat eine Verbindung $C_{12}H_{14}N_4$ (?) (gelbe Prismen; F: 151°; beständig gegen Salzsäure) (v. MEY., *J. pr.* [2] **52**, 103). Bei der Reaktion äquimolekularer Mengen von Benzoldiazoniumchlorid und Cyclopentanon-(2)-carbonsäure-(1) [dargestellt aus ihrem Äthylester (Bd. X, S. 597) durch Verseifung mit 5%iger Natronlauge] in schwefelsaurer Lösung entsteht das Monophenylhydrazon des Cyclopentandions-(1.2) (Bd. XV, S. 164) (DIECKMANN, *A.* **317**, 44, 63). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Campher-carbonsäure-(3) (Bd. X, S. 642) in alkal. Lösung wird Campherchinon-phenylhydrazon-(3) (α-Form) (Bd. XV, S. 165) erhalten (BETTI, *B.* **32**, 1996). Dagegen liefert die Kuppelung von Benzoldiazoniumchlorid mit den Alkylestern der Campher-carbonsäure-(3) in Gegenwart von Natriumalkoholatlösung die entsprechenden Ester der 3-Benzolazo-campher-carbon-säure-(3) (S. 263, 264) (HALLER, *C. r.* **115**, 99, 100); analog verläuft auch die Kuppelung mit dem Nitril der Campher-carbonsäure-(3) in Gegenwart von alkoh. Kali (MINGUIN, *A. ch.* [6] **30**, 542; [7] **2**, 412). Beim Vermischen einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit einer alkoh. Lösung von ms-Cyan-desoxybenzoin (Bd. X, S. 755) entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{16}ON_2$ (?) (vielleicht Benzolazodesoxybenzoin $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$) (S. 459) (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 319). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine eisgekühlte alkoholisch-ätzalkalische Lösung von Fluorenyl-(9)-glyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 776) entsteht Fluorenon-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 150) (WISLICENUS, DENSCH, *B.* **35**, 761).

Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Acetylbrenztraubensäure (Bd. III, S. 747) in alkal. Lösung α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-n-valeriansäure (Benzolazo-acetylbrenztraubensäure, Bd. XV, S. 378) (CLAISEN, ROSEN, *A.* **278**, 284). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Diacetessigester (Bd. III, S. 751) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat bildet sich β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Benzolazoacetessigester, Bd. XV, S. 360); dieselbe Verbindung entsteht auch bei Anwendung des α-Propionyl-acetessigsäure-äthylesters (Bd. III, S. 754) statt des Diacetessigesters (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 919, 922). Läßt man Benzoldiazoniumchlorid auf α-Acetonyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 754) in alkoholisch-alkalischer Lösung einwirken und erhitzt das Reaktionsgemisch mit wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade, so erhält man β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure (Bd. XV, S. 359), neben 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3643) (BISCHLER, OSER, *B.* **26**, 1886). Beim Behandeln von Santonsäure (Bd. X, S. 804) mit Benzoldiazoniumsalz-lösung in Natronlauge entsteht Bis-benzolazo-santonsäure (S. 460) (WEDEKIND, *B.* **31**, 1681; WE., O. SCHMIDT, *B.* **36**, 1387). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine gekühlte stark alkalische Lösung von α-Phenacyl-acetessigsäure (Bd. X, S. 820) bildet sich als Hauptprodukt 1.5-Diphenyl-3-acetyl-pyrazol $C_6H_5\cdot N\langle{N=C\cdot CO\cdot CH_3 \atop C(C_6H_5):CH}$ (Syst. No. 3569) (BI., *B.* **26**, 1890); dagegen entsteht bei der Einw. einer konzentriert-wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid auf die Natriumverbindung des α-Phenacyl-acetessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 820) in Alkohol 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_6H_5\cdot N\langle{N=C\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \atop C(C_6H_5):CH}$ (Syst. No. 3647) (BI., *B.* **25**, 3144). Bei der Einw. von Benzol-diazoniumchlorid auf α-Phenacetyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 821) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht unter Abspaltung des Acetylrestes ein braunes Öl, das mit Phenylhydrazin in Eisessig 1-Phenyl-5-oxo-4-phenylhydrazono-3-benzyl-pyrazolin $C_6H_5\cdot N\langle{N=C\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \atop CO-C:N\cdot NH\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3592) liefert (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 929). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Dibenzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 831) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht der Benzoldiazoäther der Enol-form des Dibenzoylessigsäure-äthylesters $C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (S. 461) (BÜ., HAL., *B.* **35**, 935; vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; DIM., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf die Natrium-verbindung des Desylacetessigesters (dargestellt aus Desylbromid, Acetessigester und Natrium-äthylat) entsteht der Äthylester der 1.4.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) $C_6H_5\cdot N\langle{N=C\cdot CO_2H \atop C(C_6H_5):C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3651) (BI., *B.* **26**, 1887, 1888).

Vgl. S. 426 bis 428.

Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf Oxalessigsäure-diäthylester (Bd. III, S. 782) in alkal. Lösung (WISLICENUS, JENSEN, *B.* **25**, 3451) oder in Gegenwart von Natriumacetat (RABISCHONG, *Bl.* [3] **31**, 78) bildet sich Oxo-phenylhydrazono-bernsteinsäure-diäthylester (Benzolazo-oxalessigsäure-diäthylester, Bd. XV, S. 383); bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in schwach alkalischer Lösung entsteht N.N'-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester (S. 21) (WIS., JENS., *B.* **25**, 3455; RAB., *Bl.* [3] **31**, 83). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Aceton-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure (Bd. III, S. 789) in Gegenwart von Natriumacetat β-Oxo-$\alpha.\gamma$-bis-phenylhydrazono-propan (Bd. XV, S. 178), in Gegenwart von überschüssiger Alkalilauge [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (v. PECHMANN, JENISCH, *B.* **24**, 3257, 3259; vgl. v. PECH., *B.* **25**, 3181). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf α-Cyan-acetessigester (Bd. III, S. 796) in Gegenwart von Natriumacetat entstehen die α- und β-Form des Mesoxalsäure-äthylester-nitril-phenylhydrazons (Benzolazo-cyanessigsäure-äthylesters, Bd. XV, S. 371) (FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 201; *C. r.* **131**, 190). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf Acetondiessigsäure (Hydrochelidonsäure, Bd. III, S. 804) in alkal. Lösung entsteht Bis-[N.N'-diphenyl-formazyl] (Diformazyl, S. 22) (BAMBERGER, KUHLEMANN, *B.* **26**, 2980; BAM., J. MÜLLER, *J. pr.* [2] **64**, 220).

Beim Hinzufügen einer Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer ammoniakalischen Lösung von γ-Oxalcrotonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 825) bildet sich β-[N.N'-Diphenyl-formazyl]-acrylsäure-äthylester (S. 23) (PRAGER, *A.* **338**, 381). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Oxymethylen-homophthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 863) mit Benzoldiazoniumchlorid und überschüssigem Kaliumacetat erhält man 3-Phenyl-phthalazon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester $C_6H_4<\begin{matrix}C(CO_2\cdot C_2H_5):N \\ CO\text{———}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (Syst. No. 3696) (DIECKMANN, MEISER, *B.* **41**, 3258, 3260). Diacetbernsteinsäurediäthylester (Bd. III, S. 840) reagiert mit Benzoldiazoniumsalz in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von Benzolazo-diacetbernsteinsäure-diäthylester (S. 31) (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **32**, 2881; vgl. DIMROTH, *B.* **40**, 2407).

Mit β-Chlor-α-oxy-β-formyl-acrylsäure (Mucooxychlorsäure, Bd. III, S. 877) gibt Benzoldiazoniumsalz in essigsaurer Lösung Phenylhydrazono-chloracetaldehyd $C_6H_5\cdot NH\cdot N:CCl\cdot CHO$ (Bd. XV, S. 338) (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **38**, 2987 Anm. 3).

Beispiele für die Einwirkung von Sulfinsäuren, Sulfonsäuren, Oxysulfonsäuren und Oxy-carbonsäuren-sulfonsäuren. Benzoldiazoniumsalze liefern mit dem Natriumsalz der Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) am besten in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat Benzoldiazophenylsulfon (S. 33) (KOENIGS, *B.* **10**, 1532; vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 862).

Bei der Einw. einer salzsauren Benzoldiazoniumchloridlösung auf 1 Mol.-Gew. Benzolsulfamid (Bd. XI, S. 39), gelöst in der berechneten Menge Natronlauge und überschüssiger Sodalösung, entsteht Benzolsulfonyl-phenyl-triazen $C_6H_5\cdot N_3H\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2228) (HINSBERG, *B.* **27**, 599). Durch Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf o-Phenolsulfonsäure (Bd. XI, S. 234) in alkal. Lösung entsteht 4-Benzolazo-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 292) (GRIESS, *B.* **11**, 2194). Mit p-Phenolsulfonsäure (Bd. XI, S. 241) in Gegenwart von Soda entsteht 2-Benzolazo-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 293) (SCHULTZ, ICHENHAEUSER, *J. pr.* [2] **77**, 115; vgl. WEINBERG, *B.* **20**, 3172). Die Kuppelung mit 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259) ergibt 5-Benzolazo-4-oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 295); mit 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 261) ist keine Kuppelung erzielbar (NOELTING, KOHN, *B.* **17**, 357, 358). Die Kuppelung von Benzoldiazoniumsalz mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 269) führt zu 4-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 296) (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 1380; vgl. REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* **25**, 1403), mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270) ensteht 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 296) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54), mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 296) (KÖNIG, *B.* **23**, 809), mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 273) 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 297) (GAT., SCHULZE, *B.* **30**, 51). Mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) erfolgt Kuppelung zu einem leicht löslichen, roten Azofarbstoff, der bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 847) liefert (WITT, *B.* **21**, 3478). Mit Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) bildet sich 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 297) (GRIESS, *B.* **11**, 2197), mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) 1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Ponceau G, 2 G) (S. 299) (Höchster Farbw., D.R.P. 3229; *Frdl.* **1**, 377; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* **1**, 379; BAMBERGER, *B.* **28**, 834), mit Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) 1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 300) (Höchster Farbw., D. R. P. 3229; *Frdl.* **1**, 378). Mit 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307) entsteht 2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (S. 301) (Höchster Farbw., D. R. P. 69095; *Frdl.* **3**, 589; vgl. HANTOWER, TÄUBER, *B.* **31**, 2157). Aus Diazobenzol und 1-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 416) bildet sich 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 296) (KÖNIG, *B.* **23**, 807).

Vgl. S. 426 bis 428.

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxy-Verbindungen, Amino-oxo-Verbindungen, Amino-carbonsäuren und Amino-sulfonsäuren sowie ihren Derivaten. Benzoldiazoniumchlorid liefert mit wäßr. Methylamin (Bd. IV, S. 32) in Gegenwart von Soda primär Methylphenyl-triazen $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot CH_3$ (Syst. No. 2228), das aber leicht mit überschüssigem Benzoldiazoniumsalz in Bis-benzoldiazo-methylamin (Syst. No. 2251) übergeht (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 934; DIMROTH, *B.* **38**, 2328); in analoger Weise verläuft die Reaktion mit Äthylamin (Bd. IV, S. 87) (GOLD., BADL; DIM.). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumnitrat auf wäßr. Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) entsteht 3.3-Dimethyl-1-phenyl-triazen-(1) (Syst. No. 2228) (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 149; HEUSLER, *A.* **260**, 249); analog liefert Benzoldiazoniumchlorid mit Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) in Alkohol 3.3-Diäthyl-1-phenyl-triazen-(1) (Syst. No. 2228) (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1039; *Bl.* [3] **33**, 657). Durch Einw. von Anilin (Bd. XII, S. 59) auf eine Benzoldiazoniumhydroxydlösung entsteht Bis-benzoldiazo-anilin $(C_6H_5 \cdot N:N)_2N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2251) (HANTZSCH, *B.* **31**, 346). Beim Eintragen von festem Benzoldiazoniumchlorid in überschüssiges Anilin (Bd. XII, S. 59) in der Kälte bildet sich Diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1369). Diazoaminobenzol entsteht auch beim Behandeln von Benzoldiazoniumnitrat mit überschüssigem Anilin in Wasser (GRIESS, *A.* **137**, 59; *Soc.* **20**, 48; vgl. FRISWELL, GREEN, *Soc.* **47**, 919), oder in Alkohol (SARAUW, *B.* **14**, 2443 Anm. 2), ferner, neben 4-Amino-azobenzol (S. 307) und 2.4.6-Tribrom-phenol, beim Eintragen von Benzoldiazoniumperbromid in eine alkoh. Lösung von Anilin (BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2614). Aus 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 1 Mol.-Gew. Anilin in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht Bis-benzoldiazo-anilin (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 703; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1861; BAMBERGER, *B.* **27**, 2596). Beim Behandeln von Benzoldiazoniumpikrat mit Anilin in Benzol entstehen pikrinsaures Anilin und 4-Amino-azobenzol (SILBERRAD, ROTTER, *Soc.* **89**, 168). Bei der Einw. von salzsaurem Anilin auf Kalium-benzol-isodiazotat in wäßr. Lösung wird Diazoaminobenzol erhalten (GRIESS, *A.* **137**, 61; *Soc.* **20**, 50). Methylanilin (Bd. XII, S. 135) reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat unter Bildung von N-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228); analog verläuft die Reaktion mit Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) unter Bildung von N-Äthyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (VI., SIM., *C. r.* **140**, 1038, 1039; *Bl.* [3] **33**, 656, 657). Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) reagiert mit Benzoldiazoniumnitrat unter Bildung von 4-Dimethylamino-azobenzol (S. 312) (GRIESS, *B.* **10**, 528). Analog liefert Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) mit Benzoldiazoniumsalzlösung (HANTZSCH, HILSCHER, *B.* **41**, 1181) in Gegenwart von Natriumacetat (GNEHM, BAUER, *J. pr.* [2] **72**, 249) 4-Diäthylamino-azobenzol (S. 314). Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) läßt sich mit Benzoldiazoniumchlorid je nach den Versuchsbedingungen in N-Phenyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (VI., SIM., *C. r.* **138**, 1104; *Bl.* [3] **31**, 762) und in 4-Anilino-azobenzol (S. 314) (WITT, *B.* **12**, 259; TORREY, MC PHERSON, *Am. Soc.* **31**, 582) überführen. Triphenylamin (Bd. XII, S. 181) kombiniert sich mit Benzoldiazoniumchlorid nur in äußerst geringem Maße (HAEUSSERMANN, *B.* **39**, 2764). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit Benzanilidoxim (Bd. XII, S. 266) in überschüssiger Natronlauge das Natriumsalz des N-Oximino-benzyl-diazoaminobenzols (?) (Syst. No. 2228) (LEY, *B.* **31**, 245). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf das Natriumsalz des Phenylcyanamids (Bd. XII, S. 368) in wäßr. Lösung entsteht 4-Cyanamino-azobenzol (S. 318) (PIERRON, *C. r.* **143**, 340; *Bl.* [3] **35**, 1115; *A. ch.* [8] **15**, 225, 228). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumnitrat auf β-Phenylimino-buttersäure-nitril (β-Anilino-crotonsäurenitril, Bd. XII, S. 518) in Pyridinlösung entsteht β-Phenylimino-α-phenylhydrazono-buttersäure-nitril (Bd. XV, S. 364) (v. MEYER, *C.* **1908** II, 591; *J. pr.* [2] **78**, 500). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkal. Lösung von Acetessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 518) bildet sich β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure-anilid (Bd. XV, S. 363) (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1170). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit 4-Chloranilin (Bd. XII, S. 607) unter Bildung von 4-Chlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (BAMBERGER, *B.* **29**, 468) und 4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1408, 1413); analog verläuft die Reaktion mit 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) (GRIESS, *A.* **137**, 60; *Soc.* **20**, 49; NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3012; HANTZSCH, PER., *B.* **30**, 1412) und 4-Jod-anilin (Bd. XII, S. 670) (HANTZSCH, PER., *B.* **30**, 1413). Versetzt man eine Lösung von Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) mit Natriumacetat oder Natriumdicarbonat, so bildet sich vorwiegend 2-Methyl-diazoaminobenzol und nur in geringer Menge 4-Amino-3-methyl-azobenzol (S. 343) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 420, 421). Läßt man auf eine Benzoldiazoniumsalzlösung in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat salzsaures m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) einwirken, so entsteht vorwiegend 4-Amino-2-methyl-azobenzol (S. 347) neben 3-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228); trägt man dagegen festes Benzoldiazoniumsalz in eine gekühlte Lösung von m-Toluidin in Pyridin ein, so erhält man fast ausschließlich 3-Methyl-diazoaminobenzol (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 406, 410, 418). Benzoldiazoniumchlorid kombiniert sich mit Diphenyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 858) in Eisessig zu 4-Diphenylamino-2-methyl-azobenzol (S. 347) (HAEUSS., *B.* **39**, 2764). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchloridlösung auf p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) in Gegen-

wart von Natriumacetat entsteht 4-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3005; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 60; MEH., *J. pr.* [2] **65**, 402). Trocknes Benzoldiazoniumchlorid liefert beim Verreiben mit entwässertem p-Toluidin 4-Methyl-diazoaminobenzol und p.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1370, 1371). Bei der Einw. von überschüssigem Benzylamin (Bd. XII, S. 1013) auf Benzoldiazoniumchlorid in kalter wäßriger Lösung bildet sich Phenyl-benzyl-triazen (Syst. No. 2228) (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1016). Durch Eingießen einer wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkoh. Lösung von Benzylanil in (Bd. XII, S. 1023) entsteht 1.3-Diphenyl-3-benzyl-triazen-(1) (Syst. No. 2228); analog verläuft die Reaktion mit Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1035) (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1039; *Bl.* [3] **33**, 657, 658). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit vic.-o-Xylidin (Bd. XII, S. 1101) in alkoh. Lösung unter Bildung von 4-Amino-2.3-dimethyl-azobenzol (S. 356) (MENTON, *A.* **263**, 333), mit p-Xylidin (Bd. XII, S. 1135) unter Bildung von 4-Amino-2.5-dimethyl-azobenzol (S. 358) (TROEGER, WESTERKAMP, *Ar.* **247**, 684). Aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem ar.-Tetrahydro-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1197) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 4-Benzolazo-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) (S. 359) (BAMBERGER, BORDT, *B.* **22**, 626). Beim Hinzufügen von festem Benzoldiazoniumnitrat zu einer wäßr. Suspension von ac.-Tetrahydro-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1200) unter Eiskühlung entsteht Phenyl-tetrahydronaphthyl-triazen (Syst. No. 2229) (BAMBERGER, BAMMANN, *B.* **22**, 966). Analog verläuft die Reaktion mit ac.-Tetrahydro-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1200) (BAMBERGER, R. MÜLLER, *B.* **21**, 1112). Beim Mischen einer wäßr. Benzoldiazoniumnitratlösung mit einer alkoh. Lösung von α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) entsteht 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) (GRIESS, *A.* **137**, 60; *Soc.* **20**, 49). Die Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit dem Alkalisalz des α-Naphthyl-cyanamids (Bd. XII, S. 1240) führt zu [4-Benzolazo-naphthyl-(1)]-cyanamid (S. 363) (PIERRON, *C. r.* **143**, 343; *Bl.* [3] **35**, 1121; *A. ch.* [8] **15**, 237). Mit 4-Brom-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1257) liefert Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung 2-Benzolazo-4-brom-naphthylamin-(1) (S. 360) (BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 111; *C.* **1905** I, 1104). Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumsalzlösung auf β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in Alkohol wird 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (S. 369) erhalten (LAWSON, *B.* **18**, 798; ZINCKE, LAW., *B.* **20**, 2896; NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3012, 3013; BAMBERGER, SCHIEFFELIN, *B.* **22**, 1376). Benzoldiazoniumchlorid gibt mit dem Alkalisalz des β-Naphthyl-cyanamids (Bd. XII, S. 1293) das Imino-phenyl-naphthotriazindihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3879) (PIER., *A. ch.* [8] 15, 239, 241). Beim Zusammengießen einer wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung mit einer alkoh. Lösung von Anthramin-(1) (Bd. XII, S. 1335) entsteht 4-Benzolazo-anthramin-(1) (S. 381) (PISOVSCHI, *B.* **41**, 1435).

N · C_6H_5
C:NH

Zur Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) vgl. VIGNON, *C. r.* **142**, 160; *Bl.* [3] **35**, 127. m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) liefert mit einer Benzoldiazoniumnitratlösung salpetersaures 2.4-Diamino-azobenzol (Chrysoidin, S. 383) (A. W. HOFMANN, *B.* **10**, 216; vgl. WITT, *B.* **10**, 654). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf das Alkalisalz des N.N'-Dicyan-phenylendiamins-(1.3) (Bd. XIII, S. 50) entstehen 4.6-Bis-benzolazo-N.N'-dicyan-phenylendiamin-(1.3) (S. 398), die Verbindung der Formel I (Syst. No. 3990) und die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4187) (PIERRON, *A. ch.* [8] **15**, 268). Benzoldiazoniumnitrat liefert mit 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) salpetersaures 4.6-Diamino-3-methyl-azobenzol (S. 390) (STEBBINS, *B.* **13**, 717). Aus 5-Chlor-2.4-diamino-toluol (Bd. XIII, S. 140) und Benzoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat entsteht 5-Chlor-2.6-diamino-3-methyl-azobenzol (S. 389) mit 2-Chlor-3.5-diamino-toluol (Bd. XIII, S. 164) entsteht 3-Chlor-4.6-diamino-2-methyl-

I. NC·HN· ... N ... C:NH ... N ... N·C_6H_5 II. OC ... N ... N ... CO ... C_6H_5·N ... N ... N ... N:C_6H_5

azobenzol (S. 392) (MORGAN, *Soc.* **81**, 96, 97). Mit 3.5-Diamino-o-xylol (Bd. XIII, S. 178) entstehen 4.6-Diamino-2.3-dimethyl-azobenzol (S. 392) und geringe Mengen 2.6-Diamino-3.4-dimethyl-azobenzol (S. 392) (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 645). Mit 2.4-Diamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 181) entsteht 2.4-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol (S. 392), mit 4.6-Diamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 183) 2.6-Diamino-3.5-dimethyl-azobenzol (S. 393) (NOE., THES., *B.* **35**, 646, 647; MOR., *Soc.* **81**, 94). Bei der Einw. einer wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine wäßrige, Natriumacetat enthaltende Suspension von Benzidin (Bd. XIII, S. 214) entsteht 4.4'-Bis-benzoldiazoamino-diphenyl (Syst. No. 2233) (VIGNON, *C. r.* **142**, 583; *Bl.* [3] **35**, 314). Bei der Reaktion von 1 Mol.-Gew. 4.4'-Diamino-2.2'-bis-dimethylamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 339) mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat bildet sich 5-Benzolazo-4.4'-diamino-2.2'-bis-dimethylamino-diphenyl (S. 395), mit 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid entsteht 5.5'-Bis-benzolazo-4.4'-diamino-2.2'-bis-dimethylamino-diphenyl (S. 395) (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2944, 2945).

Vgl. S. 426 bis 428.

Mit 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) in verd. Salzsäure liefert Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat 2-Oxy-4-dimethylamino-azobenzol (S. 397) (v. GOLDBERGER, Dissertation [Zürich 1892], S. 41; LEONHARDT & Co., D. R. P. 75018; *Frdl.* **3**, 389). Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine verdünnte essigsaure Lösung von [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfid (Bd. XIII, S. 534) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 4-p-Tolylmercapto-diazoaminobenzol (Syst. No. 2234) (v. MEYER, HEIDUSCHKA, *J. pr.* [2] **68**, 275). Fügt man zu einer alkoh. Lösung von 4-Acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 669) die theoretische Menge Benzoldiazoniumchlorid und sodann eine Natriumacetatlösung, so erhält man 2-Benzolazo-4-acetamino-naphthol-(1) (S. 403) (WITT, DEDICHEN, *B.* **29**, 2949). Mit 8-Acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 672) liefert Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol 4-Benzolazo-8-acetamino-naphthol-(1) (S. 404) (FICHTER, GAGEUR, *B.* **39**, 3332). Benzoldiazoniumchlorid verbindet sich mit 7-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 684) bei Gegenwart von Soda zu einem Azofarbstoff, der durch Eisenfeile und Salzsäure in 1.7-Diamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 687) übergeführt werden kann (CASSELLA & Co., D. R. P. 117298; *C.* **1901** I, 348).

Mit 3-Amino-campher (Bd. XIV, S. 10) reagiert Benzoldiazoniumsalz in Sodalösung unter Bildung von Phenyl-[campheryl-(3)]-triazen (Syst. No. 2235) (FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2057). Benzoldiazoniumsalz liefert mit 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 35) in alkal. Lösung eine Verbindung $C_{24}H_{28}O_2N_6$ (S. 459) (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 882; *A.* **353**, 238; vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546). Reaktion von Benzoldiazoniumchlorid mit β-Amino-crotonsäure-äthylester und mit β-Methylamino-crotonsäure-äthylester s. S. 449.

Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf β-Diäthylamino-crotonsäure-äthylester (Bd. IV, S. 467) in essigsaurer Lösung entsteht 1-Phenyl-5-äthoxy-3-diäthylamino-4-benzolazo-3-methyl-pyrazolin $C_6H_5\cdot N\!<\!\begin{array}{l}NH\text{———}C(CH_3)N(C_2H_5)_2\\ C(O\cdot C_2H_5):C\cdot N:N\cdot C_6H_5\end{array}$ (Syst. No. 3784) (PRAGER, *B.* **34**, 3600; **36**, 1451). Reaktion mit β-Anilino-crotonsäure-nitril s. S. 452. Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumsalzlösung auf Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) in Gegenwart von Natriumacetat oder beim Eintragen von festem Benzoldiazoniumnitrat in eine Lösung von Anthranilsäure in Pyridin entsteht Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2236) (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 271). Die Kupplung mit Anthranilsäure-methylester (Bd. XIV, S. 317) zu Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester gelingt nur, wenn man festes Benzoldiazoniumnitrat in eine Pyridinlösung des Anthranilsäure-methylesters unter Eiskühlung einträgt (MEH., *J. pr.* [2] **63**, 265). Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumnitrat mit 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) bildet sich Diazoaminobenzol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2236) (GRIESS, *A.* **137**, 62; *Soc.* **20**, 51). Benzoldiazoniumsulfat wirkt auf 3-Amino-benzhydrazid (Bd. XIV, S. 391) unter Bildung von 3-Amino-benzazid (Bd. XIV, S. 391) ein (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 242). Beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumnitrat mit einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. 3-Dimethylamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 392) entsteht 6-Benzolazo-3-dimethylamino-benzoesäure (S. 407) (GRIESS, *B.* **10**, 527). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 4-Acetamino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. XIV, S. 670) in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat $\alpha.\gamma$-Dioxo-β-phenylhydrazono-γ-[4-acetamino-phenyl]-buttersäure-äthylester (Benzolazo-[4-acetamino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester], Bd. XV, S. 409) (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* **36**, 2698).

Durch Kupplung von Diazobenzol mit 3-Äthylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 690) entsteht 4-Äthylamino-azobenzol-sulfonsäure-(2) (S. 409) (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] **63**, 415). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 757) liefert als Kupplungsprodukt 4-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 412) (BAYER & Co., Deutsche Patentanmeldung F. 7633 [1894]; WINTHER, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, Bd. II [Gießen 1908], S. 321). Naphthionsäure (Bd. XIV, S. 739) liefert die (nicht näher beschriebene) 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84893; *Frdl.* **4**, 847; WITT, *B.* **19**, 1720). Mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 744) entsteht 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 411) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 52). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 760) liefert die (nicht näher beschriebene) 1-Benzolazo-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (WITT, *B.* **21**, 3484). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 750) in Gegenwart von Natriumacetat bildet sich 7-Benzoldiazoamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2237) (SMITH, *Soc.* **89**, 1507; vgl. WITT, *B.* **21**, 3483, 3484; NOELTING, BIANCHI, *C.* **1898** II, 1049). Die Kupplung von Diazobenzol mit Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XIV, S. 789) ergibt die (nicht näher beschriebene) 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (BERNTHSEN, *B.* **23**, 3095).

Beispiele für die Einwirkung von Alkyl- und Arylhydroxylaminen, Alkyl- und Aryl-hydrazinen, von Azoverbindungen, Azoxyverbindungen und

Vgl. S. 426 bis 428.

Triazenen sowie ihren Derivaten. Bei der Einw. einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine mit Essigsäure versetzte wäßrige Lösung von β-Methyl-hydroxylamin (Bd. IV, S. 534) entsteht 3-Methyl-1-phenyl-3-oxy-triazen-(1) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot CH_3$ (Syst. No. 2240) (BAMBERGER, RENAULD, B. **30**, 2280, 2283). Mit einer alkoh. Lösung von Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) liefert eine schwach salzsaure Benzoldiazoniumchloridlösung 1.3-Diphenyl-3-oxy-triazen-(1) (Syst. No. 2240) (BAM., B. **29**, 103, 104; BAM., RISING, A. **316**, 267, 270).

Beim Eintragen eines Benzoldiazoniumsalzes in eine kalte wäßrige Lösung von Äthylhydrazin (Bd. IV, S. 550) bildet sich 3-Äthyl-1-phenyl-tetrazen-(1) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2248) (E. FISCHER, TROSCHKE, A. **199**, 306; vgl. WOHL, SCHIFF, B. **33**, 2744). Versetzt man eine Benzoldiazoniumhydroxydlösung mit Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67), so erfolgt Gasentwicklung und Harzbildung (HANTZSCH, B. **31**, 346). Benzoldiazoniumnitrat oder -sulfat reagiert mit salzsaurem Phenylhydrazin in kalter wäßriger Lösung unter Bildung von Azidobenzol (Bd. V, S. 276) und Anilin (E. FISCHER, B. **10**, 1334; A. **190**, 94; CURTIUS, B. **26**, 1265). Läßt man essigsaures Phenylhydrazin auf Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat einwirken, so erhält man neben Anilin und Azidobenzol 1.3-Diphenyltetrazen-(1) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$ (Syst. No. 2248) (WOHL, B. **26**, 1588; WOHL, SCHIFF, B. **33**, 2742, 2746, 2747, 2748); verwendet man statt Natriumacetat Natriumdicarbonat, so entsteht fast ausschließlich letztere Verbindung (STOLLÉ, J. pr. [2] **66**, 337). Behandelt man Benzoldiazoniumperbromid unter Kühlung mit überschüssigem Phenylhydrazin, so entsteht Azidobenzol (ODDO, G. **20**, 798); läßt man auf 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumperbromid in absol. Alkohol oder in Eisessig bei 0° 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin einwirken, so entsteht glatt Benzoldiazoniumbromid (CHATTAWAY, Soc. **93**, 959). Äquimolekulare Mengen Natriumbenzol-normaldiazotat und Phenylhydrazin reagieren bei niedriger Temperatur unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzol; als Nebenprodukt wurde Azobenzol erhalten (EIBNER, B. **36**, 815; vgl. BAMBERGER, zit. bei BLOMSTRAND, J. pr. [2] **55**, 487; HANTZSCH, VOCK, B. **36**, 2066, 2067); bei starkem Überschuß von Alkali und in konz. Lösung reagiert Benzolnormaldiazotat nicht mit Phenylhydrazin (HANTZSCH, B. **31**, 348; **32**, 1719, 1720). Benzolisodiazotat wird von Phenylhydrazin nicht angegriffen (BAM., zit. bei BLOMSTRAND, J. pr. [2] **55**, 487; HANTZSCH, B. **31**, 348; HANTZSCH, VOCK, B. **36**, 2066). Versetzt man α-Methyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 117) mit einer Benzoldiazoniumnitratlösung, so erhält man Azidobenzol und Methylanilin (E. FISCHER, A. **190**, 161). Fügt man Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer alkoh. Lösung von Acetaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 127) und läßt die Mischung in Natronlauge eintropfen, so wird N.N'-Diphenyl-C-methyl-formazan (S. 16) erhalten (BAM., PEMSEL, B. **36**, 54, 87; vgl. BAM., BILLETER, Helv. Chim. Acta **14** [1931], 225 Anm. 1, 231). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit einer alkoh. Lösung von Benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 134) in Gegenwart von Natriumäthylat N.N'.C-Triphenyl-formazan (S. 17) (W. WISLICENUS, B. **25**, 3456; vgl. v. PECHMANN, B. **25**, 3180; **27**, 1690). Bei der Einw. einer Benzoldiazoniumsalzlösung auf eine alkoh. Lösung von Methylglyoxal-ω-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 155) in Gegenwart von alkoholisch-wäßriger Natronlauge entsteht N.N'-Diphenyl-C-acetyl-formazan (S. 28) neben geringen Mengen [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (BAM., B. **24**, 3263, 3264; vgl. v. PECHMANN, B. **25**, 3181); bei Gegenwart von Natriumcarbonat statt freiem Alkali wird nur erstere Verbindung erhalten (BAMBERGER, LORENZEN, B. **25**, 3544; BAM., DE GRUYTER, J. pr. [2] **64**, 223). Nitroformaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 235) reagiert mit Benzoldiazoniumsalz, Benzolnormaldiazotat oder Benzolisodiazotat unter Bildung von N.N'-Diphenyl-C-nitro-formazan (S. 25) (BAMBERGER, O. SCHMIDT, B. **34**, 578, 586, 587). Diazobenzol liefert mit Phenylhydrazono-methan-disulfonsäure (Bd. XV, S. 308) in alkal. Lösung 1.3-Diphenyl-4-[disulfomethylen]-tetrazen-(1) $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:C(SO_3H)_2$ (Syst. No. 2248) (v. PECHMANN, B. **29**, 2165). Beim Versetzen einer Lösung von Glyoxylsäure-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 335) in verd. Alkali mit Benzoldiazoniumchloridlösung entsteht [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (v. PECHMANN, B. **25**, 3180; W. WISLICENUS, B. **25**, 3457). Beim Eingießen einer verdünnten alkalischen Lösung von β-Oxo-α-phenylhydrazono-propionsäure-nitril (Benzolazo-cyanacetaldehyd, Bd. XV, S. 358) in eine neutrale Lösung von Benzoldiazoniumchlorid entsteht eine Verbindung $C_{15}H_{11}ON_5$ (S. 460) (v. PECHMANN, WEHSARG, B. **21**, 3000). Bei der Einw. von Diazobenzol auf β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure (Benzolazoacetessigsäure, Bd. XV, S. 359) in Sodalösung bildet sich N.N'-Diphenyl-C-acetyl-formazan (S. 28) (BAMBERGER, DE GRUYTER, J. pr. [2] **64**, 223). β-Oxo-α-phenylhydrazono-buttersäure-äthylester (Bd. XV, S. 360) liefert dagegen mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in kalter alkalischer Lösung N.N'-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure-äthylester (S. 21) (BAM., WHEELRIGHT, B. **25**, 3202; J. pr. [2] **65**, 124, 137). Die Einw. von Diazobenzol auf 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468) in stark essigsaurer Lösung führt hauptsächlich zur Bildung von 4-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (WOHL, SCHIFF, B. **33**, 2754). Beim Versetzen einer auf 0° abgekühlten wäßr. Lösung von α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) mit einer Benzoldiazoniumchloridlösung erhält man 1-Phenyl-tetrazen-(1)-[carbon-

säure-(4)-amid]-[α-propionsäure-(3)-äthylester] $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2248) (Bailey, Knox, *Am. Soc.* **29**, 884). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumnitrat auf 3-Hydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 628) entstehen 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418), Azidobenzol (Bd. V, S. 276), Anilin und 3-Amino-benzoesäure (Griess, *B.* **9**, 1659; vgl. Curtius, *B.* **26**, 1264); läßt man Benzoldiazoniumacetat auf 3-Hydrazino-benzoesäure einwirken, so bildet sich auch noch 1-Phenyl-3-[3-carboxy-phenyl]-tetrazen-(1) (Syst. No. 2250) (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2746, 2747, 2753). — Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629) in Kaliumcarbonatlösung mit Benzoldiazoniumchloridlösung bildet sich N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-C-phenyl-formazan (S. 231) (Wedekind, Stauwe, *B.* **31**, 1755). Bei der Einw. eines Benzoldiazoniumsalzes auf Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 639) entsteht 4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80), neben Azidobenzol (Bd. V, S. 276), Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und Anilin (Griess, *B.* **20**, 1528 Anm. 2).

Bei der Reaktion von Diazobenzol mit Benzolazoäthan (S. 7) in wäßrig-alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht [N.N'-Diphenyl-formazan]-azo-benzol (S. 25) (Bamberger, Pemsel, *B.* **36**, 55). Diese Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Diazobenzol auf N.N'-Diphenyl-formazan (S. 13) (v. Pechmann, *B.* **25**, 3180), auf N.N'-Diphenyl-formazan-C-carbonsäure (S. 20) (v. Pech., *B.* **25**, 3189; Bam., Wheelwright, *B.* **25**, 3205; *J. pr.* [2] **65**, 124, 138; Bam., *B.* **25**, 3550), auf N.N'-Diphenyl-C-acetyl-formazan (S. 28) (Bam., Lorenzen, *B.* **25**, 3539; Bam., de Gruyter, *J. pr.* [2] **64**, 224) sowie auf N.N'-Diphenyl-formazyl-glyoxylsäure (S. 30) (Bam., J. Müller, *B.* **27**, 149; *J. pr.* [2] **64**, 204). Die Reaktion von Diazobenzol mit N.N'-Diphenyl-C-nitro-formazan (S. 25) in alkal. Lösung führt zu N.N'.C-Triphenyl-formazan (S. 17) (Bam., *B.* **27**, 158). Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Oxy-azobenzol (S. 90) in alkoholisch-wäßriger Lösung in Gegenwart von Kaliumacetat entsteht 2.4-Bis-benzolazo-phenol (S. 126) (Bam., *B.* **35**, 1611). Dieses entsteht auch aus Benzoldiazoniumsalz und 4-Oxy-azobenzol (S. 96) in Kalilauge (Griess, *B.* **9**, 628; Vignon, *C. r.* **138**, 1278; *Bl.* [3] **31**, 765). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2.4-Bis-benzolazo-phenol in alkal. Lösung bildet sich 2.4.6-Tris-benzolazo-phenol (S. 129) (Heller, Nötzel, *J. pr.* [2] **76**, 60). Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 2-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 151) in Gegenwart von Natriumäthylat 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) (Noelting, Grandmougin, *B.* **24**, 1594). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf eine alkoh. Lösung von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) in Gegenwart von Natriumacetat bildet sich 2.4-Bis-benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 369) (Krohn, *B.* **21**, 3241). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalzlösung auf eine alkoholisch-alkalische Lösung von 2-Oxy-4-dimethylamino-azobenzol (S. 397) entsteht 4.6-Bis-benzolazo-3-dimethylamino-phenol (S. 398) (Bülow, Wolfs, *B.* **31**, 490).

Beim Behandeln einer alkoh. Lösung des 2-Oxy-azoxybenzols vom Schmelzpunkt 75,5° bis 76° (Syst. No. 2212) mit Benzoldiazoniumchlorid in essigsaurer oder alkalischer Lösung entsteht das bei 145—145,5° schmelzende 5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzol (Syst. No. 2217); langsamer verläuft die Kuppelung von Benzoldiazoniumchlorid mit dem bei 108—108,5° schmelzenden 2-Oxy-azoxybenzol (Syst. No. 2212) in alkoholisch-essigsaurer Lösung unter Bildung des bei 124—124,5° schmelzenden 5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzols (Syst. No. 2217) (Bam., *B.* **35**, 1619, 1621).

Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Methyl-phenyl-triazen (Syst. No. 2228) in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht Bis-benzoldiazo-methylamin (Syst. No. 2251) (Dimroth, *B.* **38**, 679; Dim., Eble, Gruhl, *B.* **40**, 2397); analog verläuft die Reaktion mit Methyl-p-tolyl-triazen (Syst. No. 2228) unter Bildung von Benzoldiazo-p-toluoldiazo-methylamin (Syst. No. 2251) (Dim., Eble, Gruhl). Beim Vermischen einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit einer kalten Lösung von p.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) in Methylalkohol in Gegenwart von Natriummethylat erhält man Benzoldiazo-p-toluoldiazo-p-toluidin $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 2251) (v. Pechmann, Frobenius, *B.* **28**, 170).

Einwirkung von Zinkdiäthyl. Läßt man Zinkdiäthyl (Bd. IV, S. 672) in Äther auf fein zerriebenes, ätherfeuchtes Benzoldiazoniumchlorid bei —15° bis —18° einwirken und behandelt dann mit kalter verdünnter Salzsäure, so werden erhalten: α-Äthyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 119), α.β-Diäthyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 120), N.N'-Diäthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 222) und 1-Äthyl-cinnolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ N(C_2H_5)\cdot NH\end{matrix}$ (?) (Syst. No. 3470) (Bamberger, Tichwinski, *B.* **35**, 4179, 4182; Tich., Ж. **35**, 155; **36**, 1052).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Die Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Thiophen (Syst. No. 2364) in Gegenwart von Aluminiumchlorid führt zur Bildung eines Gemisches von 2-Phenyl- und 3-Phenyl-thiophen (vgl. Syst. No. 2368) (Möhlau, Berger, *B.* **26**, 2001; vgl. dazu Bamberger, *B.* **30**, 370). Läßt man 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid auf in Soda gelöste oder in Natriumacetatlösung sus-

Vgl. S. 426 bis 428.

pendierte Methyltetronsäure $\begin{matrix} CH_3\cdot HC—CO \\ OC\cdot O\cdot CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 2475) einwirken, so erhält man [α-Phenylhydrazono-propionyl]-glykolsäure $C_6H_5\cdot NH\cdot N:C(CH_3)\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. XV, S. 339) (WOLFF, HEROLD, *A.* **312**, 163). Beim Versetzen einer Lösung von 5.7-Dioxy-flavon (Syst. No. 2536) in verd. Alkali mit überschüssigem Benzoldiazoniumsulfat erhält man 6.8-Bis-benzolazo-5.7-dioxy-flavon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2656) (PERKIN, *Soc.* **73**, 669). Läßt man eine Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkal. Lösung von 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2614) einfließen, so entsteht 2-Benzolazo-3-oxy-thionaphthen $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)\\S\end{matrix}>C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2656) (FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 353).

OH; $C_6H_5\cdot N:N\cdot$; CO; CH; HO·; O; $C\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot N:N$

Benzoldiazoniumnitrat liefert mit Piperidin (Syst. No. 3038) in wäßr. Lösung (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 893) zweckmäßig unter Zusatz von Kalilauge (WALLACH, *A.* **235**, 242; HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 226) Benzoldiazopiperidid $C_6H_5\cdot N:N\cdot NC_5H_{10}$ (Syst. No. 3038). Über die Bildung von Monoazo- bezw. von Bisazo-Verbindungen durch Einw. von Diazobenzol auf Pyrrol (Syst. No. 3048) sowie seine C-Alkyl- und C-Aryl-derivate vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* **19**, 2251; PLANCHER, SONCINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 299; *G.* **32** II, 447; MARCHLEWSKI, *H.* **61**, 277; KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* **42**, 2510; PLAN., GHIGI, *G.* **55** [1925], 757. Die Einw. von festem Benzoldiazoniumchlorid auf Pyridin (Syst. No. 3051) liefert 2-Phenyl-pyridin und wenig 4-Phenyl-pyridin (Syst. No. 3083) (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 2003; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 1373); mit Chinolin (Syst. No. 3077) entsteht 8-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (MÖ., BE., *B.* **26**, 2004). Bei der Einw. von Diazobenzol auf 6.8-Dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3064) entsteht 1-Benzoldiazo-6.8-dimethyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Formel I) (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2076). Fügt man Benzoldiazoniumchlorid zu einer wäßrigen, Natriumacetat enthaltenden Emulsion von 7.8-Benzochinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3083), so erhält man 6-Benzolazo-7.8-benzo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Formel II) (Syst. No. 3448) (BAM., STETTENHEIMER, *B.* **24**, 2477).

I. $CH_3\cdot$; CH_2; CH_2; N; CH_2; CH_3; $N:N\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5\cdot N:N\cdot$; CH_2; CH_2; NH; CH_2

Benzoldiazoniumchlorid liefert mit 2-Methyl-indol (Methylketol, Syst. No. 3070) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat 3-Phenylhydrazono-2-methyl-indolenin (3-Benzolazo-2-methyl-indol, Syst. No. 3184) (WAGNER, *A.* **242**, 384). Analog verläuft die Reaktion mit 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) (PLANCHER, SONCINI, *G.* **32** II, 462). Fügt man eine genau neutralisierte Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-pyridin (Syst. No. 3111) in 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge, so wird 5-Benzolazo-2-oxy-pyridin (Syst. No. 3448) erhalten (MILLS, WIDDOWS, *Soc.* **93**, 1377). Benzoldiazoniumchlorid liefert in verdünnter wäßriger Lösung mit Indoxyl (Syst. No. 3113) 2-Benzolazo-indoxyl (Isatin-α-phenylhydrazon) (Syst. No. 3448) (BAEYER, *B.* **16**, 2190; BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 1625; HELLER, *B.* **40**, 1298). Beim Eintragen von Benzoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von 6-Oxy-chinolin (Syst. No. 3114) entsteht 5-Benzolazo-6-oxy-chinolin (Syst. No. 3448); 8-Oxy-chinolin liefert unter den gleichen Bedingungen 5-Benzolazo-8-oxy-chinolin (MATHEUS, *B.* **21**, 1642, 1644). Versetzt man eine Benzoldiazoniumchloridlösung mit einer salzsauren Lösung von 8-Oxy-5-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) und trägt sodann das Gemisch in verd. Alkali ein, so entsteht 7-Benzolazo-8-oxy-5-methyl-chinolin (Syst. No. 3448) (GANELIN, v. KOSTANECKI, *B.* **24**, 3978). Beim Eingießen einer alkal. Lösung von 1.3-Dioxy-isochinolin (Syst. No. 3137) in eine Benzoldiazoniumchloridlösung erhält man 4-Benzolazo-1.3.dioxy-isochinolin $C_6H_4<\begin{matrix}C(N:N\cdot C_6H_5):C\cdot OH \\ C(OH)=\!=\!=\!=N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen (Syst. No. 3448) (GABRIEL, *B.* **20**, 1205). Die Einw. einer schwach sauren Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung von 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4) (Citrazinsäure) (Syst. No. 3349) in überschüssiger Natronlauge führt zu 3-Benzolazo-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3448) (SELL, EASTERFIELD, *Soc.* **63**, 1042). Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit der berechneten Menge 6-Amino-chinolin (Syst. No. 3396) in stark verdünnter alkoholischer Lösung unter Bildung von 6-Benzol-diazoamino-chinolin (Syst. No. 3453) (KNUEPPEL, *A.* **310**, 87).

Läßt man Benzoldiazoniumchlorid auf eine wäßrige Lösung von Glyoxalin (Syst. No. 3463) einwirken, so wird 1-Benzoldiazo-glyoxalin $\begin{matrix}HC—N \\ HC—N\cdot N:N\cdot C_6H_5\end{matrix}>CH$ erhalten (RUNG, BEHREND, *A.* **271**, 28). Diazobenzol reagiert mit Indazol (Syst. No. 3473) in alkal. Lösung unter Bildung von 3-Phenylhydrazono-indiazen (3-Benzolazo-indazol) (Syst. No. 3568) (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 298, 343). Benzoldiazoniumchlorid gibt mit Pyrazolon (Syst. No. 3559

Vgl. S. 426 bis 428.

in alkal. Lösung 5-Oxo-4-phenylhydrazono-pyrazolin [4-Benzolazo-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 3588) (v. ROTHENBURG, *J. pr.* [2] **51**, 47; KNORR, *B.* **29**, 257). Analog verläuft die Reaktion mit 1-Phenyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3559) (v. ROTHENBURG, *B.* **26**, 2974; STOLZ, *B.* **28**, 630) und mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561) (KNORR, *A.* **238**, 183; *B.* **21**, 1201). Benzoldiazoniumchlorid gibt mit Barbitursäure (Syst. No. 3615) in saurer

I. $C_6H_5\cdot N:N\cdot HN\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$

II. $C_6H_5\cdot N:N(?)$; CH_3; H_2N; N; N; N; CH_3

III. $OC<^{N(C_6H_5)\cdot CO}_{N(C_6H_5)\cdot CO}>C<^{CH_2\cdot C_6H_5}_{N:N\cdot C_6H_5}$

Lösung Alloxan-phenylhydrazon (Syst. No. 3627) (KÜHLING, *B.* **31**, 1973; **43**, 2414). Mit 1.3-Diphenyl-5-benzyl-barbitursäure (Syst. No. 3622) in alkal. Lösung erfolgt Bildung von 5-Benzolazo-1.3-diphenyl-5-benzyl-barbitursäure (Formel III) (Syst. No. 3784) (WHITELEY, *Soc.* **91**, 1345). Die Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 1-Phenyl-5-amino-2-methyl-benzimidazol (Syst. No. 3715) in Gegenwart von Natriumacetat führt zu 5-Benzoldiazoamino-1-phenyl-2-methyl-benzimidazol (Formel I) (Syst. No. 3789) (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] **74**, 198). Die Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid mit 7-Amino-1.5-dimethyl-benztriazol (Syst. No. 3955) liefert 4(?)-Benzolazo-7-amino-1.5-dimethyl-benztriazol (Formel II) (Syst. No. 3999) (PINNOW, *J. pr.* [2] **63**, 363). Reaktion zwischen Diazobenzol und Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 585.

Benzoldiazoniumchlorid reagiert mit 6-Oxy-2-methyl-benzoxazol (Syst. No. 4222) in alkal. Lösung unter Bildung von 5 oder 7-Benzolazo-6-oxy-2-methyl-benzoxazol (Syst. No. 4393) (HENRICH, WAGNER, *B.* **35**, 4206). Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Methyl-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4272) mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid erhält man 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=\!=}N \\ C_6H_5\cdot NH\cdot N:C{-\!-}CO \end{matrix}>O$ (Syst. No. 4298) (KNORR, REUTER, *B.* **27**, 1175). 5-Imino-3-methyl-isoxazolin (Syst. No. 4272) liefert mit Benzoldiazoniumchlorid in kalter wäßriger Lösung 5-Imino-4-phenylhydrazono-3-methyl-isoxazolin (Syst. No. 4298) (v. MEYER, *J. pr.* [2] **52**, 95).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Diazobenzol.

Verbindung $C_{12}H_{10}ON_4$ oder $C_6H_4N_2$, „Diazobenzolanhydrid". Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316. — *B.* Man kühlt einen aus 1 g Kalium-benzol-normaldiazotat und 1—2 erbsengroßen Eisstückchen hergestellten Brei auf —20° ab und trägt 50%ige Essigsäure ein, so daß die Flüssigkeit noch schwach alkalisch ist (BAMBERGER, *B.* **29**, 460). — Gelb, krystallinisch. Höchst unbeständig. Explodiert im freien Zustande schon bei 0°.

Verbindung $C_{12}H_8N_6Fe$, „Phenylferrocyanwasserstoffsäure". *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch längere Einw. einer alkal. Ferricyankaliumlösung auf eine Benzoldiazoniumchloridlösung bei 0° (BAMBERGER, STORCH, *B.* **26**, 478). — $Ba_3(C_{12}H_5N_6Fe)_2 + H_2O$. Grünliche, lackartige Masse.

Verbindung $C_{13}H_{10}O_4N_4$, vielleicht Benzolazo-phenyldinitromethan $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537; P., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547). — *B.* Man fügt zu einer Benzoldiazoniumacetatlösung allmählich die äquimolekulare Menge des gelben Kaliumsalzes des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 343, 344) in 2%iger wäßriger Lösung unter Rühren und bei Eiskühlung (P., *G.* **38** I, 512). — Goldgelbe Krystalle. Schmilzt bei langsamem Erhitzen gegen 70° und zersetzt sich gegen 85° unter Gasentwicklung; löst sich in der Kälte leicht in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (P., *G.* **38** I, 513). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (P., *G.* **38** I, 513). Geht beim Stehen für sich oder in Alkohol, Äther oder Aceton in [α-Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 479) über (P., *G.* **38** I, 513, 518; **39** II, 537). Lagert sich dagegen in Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff in α-Nitroso-β-nitro-β-benzoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 420) um (P., *G.* **38** I, 514, 515; **39** I, 663). Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen neben [α-Nitro-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin Stickstoff, Benzol, Phenyldinitromethan, Acetaldehyd und etwas Benzoesäureäthylester (P., *G.* **38** I, 514).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$, vielleicht Benzolazo-p-tolyldinitromethan $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537; P., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547. — *B.* Aus p-Tolyldinitromethankalium (Bd. V, S. 388) und Benzoldiazonium-

Vgl. S. 426 bis 428.

acetatlösung bei 0° (P., CHARRIER, *G.* **38** I, 527). — Goldgelb; F: 72° (Zers.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, ziemlich in Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht in Chloroform, Benzol und Aceton; löslich in konz. Schwefelsäure unter Grünfärbung (P., CH.). — Beim Stehen in feuchtem Äther bildet sich [α-Nitro-4-methylbenzal]-4-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 479) (P., CH.; vgl. P., *G.* **39** II, 540), in wasserfreiem Benzol α-Nitroso-β-nitro-β-p-toluyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 420) (P., CH.).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_5N_4$, vielleicht Benzolazo-[4-methoxy-phenyl]-dinitromethan $C_6H_5\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537; P., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547. — *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethankalium (Bd. VI, S. 415) und Benzoldiazoniumacetatlösung bei 0° (P., CHARRIER, *G.* **38** I, 530). — Gelb. F: 85° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther, Alkohol, Petroläther und Aceton, schwer löslich in Benzol, mäßig löslich in Chloroform; löslich in konz. Schwefelsäure unter Grünfärbung (P., CH.). — Geht beim Stehen in Chloroform, Alkohol, Äther oder beim Schütteln der Benzollösung mit Wasser in [α-Nitro-4-methoxy-benzal]-4-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 480) über (P., CH.; vgl. P., *G.* **39** II, 540). Wandelt sich in wasserfreiem Benzol in α-Nitroso-β-nitro-β-anisoyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 420) um (P., CH.).

Verbindung $C_{10}H_{14}O_2N_4$. *Zur Frage der Konstitution vgl.* BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 2 Mol.-Gew. Acetaldoxim (Bd. I, S. 608) in gekühlter alkalischer Lösung (MAI, *B.* **25**, 1687). — Krystalle (aus Äther). F: 86° (M.).

Verbindung $C_{12}H_{18}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 2 Mol.-Gew. Acetoxim (Bd. I, S. 649) in eisgekühlter alkalischer Lösung (MAI, *B.* **25**, 1688). — Krystalle (aus Alkohol-Äther) (M.).

Verbindung $C_{14}H_{22}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz und 2 Mol.-Gew. Methyläthylketoxim (Bd. I, S. 668) in gekühlter wäßriger Natriumcarbonatlösung (BR., F., M., *B.* **39**, 880). — Krystalle (aus 75%igem Alkohol). F: 95°; Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung blaugrün (BR., F., M., *B.* **39**, 880).

Verbindung $C_{16}H_{26}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und überschüssigem Diäthylketoxim (Bd. I, S. 680) in sodaalkalischer Lösung (BR., F., M., *B.* **39**, 881). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 55°; leicht löslich in Benzol, Ligroin und Alkohol; Eisenchlorid erzeugt eine grünblaue Färbung, die bald in reines Grün umschlägt (BR., F., M., *B.* **39**, 881).

Verbindung $C_{20}H_{18}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid und 2 Mol.-Gew. Benz-anti- oder syn-aldoxim (Bd. VII, S. 218, 221) in gekühlter alkalischer Lösung (MAI, *B.* **25**, 1688; vgl. BR., F., M., *B.* **39**, 882). — Krystallinisch (aus Äther). F: 125° (Zers.) (M.).

Verbindung $C_{24}H_{28}O_2N_6$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumsalz und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 35) in alkal. Lösung (BR., F., M., *B.* **39**, 882). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 183—185°; in fast allen organischen Solvenzien unlöslich (BR., F., M., *B.* **39**, 883). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Azidobenzol (Bd. V, S. 276), 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Dimethylamino-benzaldoxim (BR., F., M., *A.* **353**, 234).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_3N_4$ (?). *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Vanillin (Bd. VIII, S. 247) in alkal. Lösung (PUXEDDU, *G.* **37** I, 593). — Dunkelbraune prismatische Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 122°. Leicht löslich in organischen Solvenzien, unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren, löslich in verd. Alkalien.

Verbindung $C_{19}H_{16}ON_4$. *B.* Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine mit Soda neutralisierte Lösung von 1 Mol.-Gew. cis-3-Oxy-hexahydrobenzoesäure (Bd. X, S. 5) unter Kühlung (EINHORN, COBLITZ, *A.* **291**, 302). — Metallglänzende, granatfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Äther und Benzol. Wird von konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe aufgenommen.

Verbindung $C_{20}H_{16}ON_2$ (?), vielleicht ms-Benzolazo-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot N:N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen einer alkoh. Lösung von ms-Cyan-desoxybenzoin (Bd. X, S. 755) mit einer stark gekühlten Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] **55**, 319). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol), die aus Alkohol umkrystallisiert bei 159° schmelzen.

Vgl. S. 426 bis 428.

Verbindung $C_{15}H_{11}ON_5$. *B.* Beim Eingießen einer verdünnten alkalischen Lösung von β-Oxo-α-phenylhydrazono-propionsäure-nitril (Bd. XV, S. 358) in eine neutrale Lösung von Benzoldiazoniumchlorid (v. PECHMANN, WEHSARG, *B.* **21**, 3000). — Bräunliche Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163°. Unlöslich in Alkalien.

Bis-benzolazo-santonsäure $C_{27}H_{28}O_4N_4 = (C_6H_5\cdot N:N)_2C_{12}H_{13}O_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eingießen einer Benzoldiazoniumsalzlösung (bereitet aus 17,6 g Anilin, 14,3 g Nitrit und 25 g konz. Salzsäure) in ein abgekühltes Gemisch aus 25 g Santonsäure (Bd. X, S. 804)[1]) und 40 g Natronlauge (1 : 10); man fällt mit Salzsäure (WEDEKIND, *B.* **31**, 1681; vgl. W., O. SCHMIDT, *B.* **36**, 1387). — Krystalle (aus Alkohol). F: 125—130° (W., *B.* **31**, 1681). Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak (W., *B.* **31**, 1681). — Beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure, bis die Flüssigkeit sich tiefrot färbt, entsteht das Zinndoppelsalz einer Verbindung $C_{21}H_{25}O_4N_3$ (s. u.) (W., *B.* **36**, 1395). — Silbersalz. Gelbgrün (W., *B.* **31**, 1681).

Verbindung $C_{21}H_{25}O_4N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_{12}H_{13}O_2(NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$ (?)[1]). *B.* Das Zinndoppelsalz entsteht beim Kochen von Bis-benzolazo-santonsäure (s. o.) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure bis zur Rotfärbung der Flüssigkeit (W., *B.* **36**, 1395). — $2C_{21}H_{25}O_4N_3 + 2HCl + SnCl_4$. Rotes Pulver. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser. Löslich in warmen Alkalien und Ammoniak mit violettroter Farbe. Beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Verbindung $C_{17}H_{20}N_8$ aus Benzoldiazoniumchlorid und Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 590.

Funktionelle Derivate von Benzoldiazohydroxyden.

Benzoldiazomethyläther $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Silber-benzol-isodiazotat in trocknem Äther unter Lichtabschluß bei —5° bis —10°, neben Jodbenzol (BAMBERGER, *B.* **27**, 917; **28**, 227; EULER, *B.* **36**, 2505). Entsteht in kleiner Menge in analoger Weise aus Silber-benzol-normaldiazotat, neben viel Jodbenzol (B., *B.* **28**, 229; vgl. HANTZSCH, *B.* **36**, 3097; H., REDDELIEN, Die Diazoverbindungen, S. 58). Bei vorsichtigem Zufügen einer Lösung von 0,5 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol zu einem auf —10° abgekühlten Gemisch von 3,4 g N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) und 100 ccm absol. Äther, neben Natriumacetat und Benzol-isodiazotat (B., *B.* **30**, 371; vgl. HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 237). Beim Schütteln einer Lösung von ca. 0,1 g Phenylisonitrosohydroxylaminmethyläther (Syst. No. 2219) in 2 ccm Äther mit Aluminiumamalgam unter Zusatz von 2 Tropfen Wasser in einer Kältemischung (B., *B.* **31**, 586). — Penetrant riechendes Öl; verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur; explodiert nach 1-stündigem Aufbewahren im Röhrchen; leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien außer in Wasser (B., *B.* **28**, 228). — Die Lösungen sind nicht haltbar; über die entstehenden Zersetzungsprodukte vgl. HANTZSCH, *B.* **36**, 3097, 4361. Wird durch Alkali zu Benzolisodiazotat verseift (HANTZSCH, *B.* **36**, 3097, 4361; vgl. ANGELI, *B.* **62** [1929], 1928). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die äther. Lösung entsteht Benzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, *B.* **36**, 3099 Anm.). Bei der Behandlung mit siedender verdünnter Schwefelsäure lassen sich Stickstoff und Phenol nachweisen (B., *B.* **28**, 228). Bei der Einw. von p-Toluidin bei —10° entsteht 4-Methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (B., *B.* **28**, 228). Bei der Einw. von α-Naphthylamin in äther. Lösung bei 0° entsteht 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) (B., *B.* **28**, 228).

Benzoldiazo-[4-nitro-phenyl]-äther $C_{12}H_9O_3N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013, 4017; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534. — *B.* Aus 4-Nitro-phenol in Alkohol und einer neutralen Benzoldiazoniumsalzlösung in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung (D., H., *B.* **41**, 4027). — Hellgelbe Nädelchen, die sich bald unter Braunfärbung zersetzen; beim Eintragen in Alkohol, Benzol oder Äther tritt momentan Zersetzung ein unter Stickstoffentwicklung (D., H.). — Reagiert mit Naphthol unter Bildung von Benzolazonaphthol (D., H.).

Benzoldiazoäther der Enolform des Acetyl-dibenzoyl-methans $C_{23}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (so formuliert auf Grund der Arbeiten von DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013, 4025; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534 und einer Privatmitteilung von DIMROTH). — *B.* Bei der Einw. einer neutralen Benzoldiazoniumchloridlösung auf eine alkoh. Lösung der Enolform des Acetyl-dibenzoyl-methans (Bd. VII, S. 872) in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat bei 0° (D., H., *B.* **40**, 4462). —

[1]) Die der Santonsäure früher gegebene Konstitutionsformel ist gemäß den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Untersuchungen von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110; C., H., *Soc.* **1930**, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* **13**, 1117; TSCHITSCHIBABIN, SCHTSCHUKINA, *B.* **63**, 2793; WEDEKIND, TETTWEILER, *B.* **64**, 387, 1796 über die Konstitution des Santonins unhaltbar geworden.

Vgl. S. 426 bis 428.

Gelbe Krystalldrusen (aus wenig Alkohol). Erweicht bei 87° und schmilzt bei 90° unter Stickstoffentwicklung (D., H., *B.* **40**, 4462). — Wird durch Erhitzen mit Äther im geschlossenen Rohr auf 80° in α.γ-Dioxo-β-acetylphenylhydrazono-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 237) übergeführt (D., H., *B.* **40**, 4462). Liefert mit Zinnchlorür in neutraler alkoholischer Lösung quantitativ Phenylhydrazin (D., H., *B.* **41**, 4025). Wird durch Einw. von äther. Salzsäure größtenteils in Acetylchlorid und α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 182) zerlegt; daneben entsteht etwas Benzoldiazoniumchlorid (D., H., *B.* **41**, 4025). Reagiert mit Naphthol unter Bildung von Benzolazonaphthol (D., H., *B.* **41**, 4025).

Benzoldiazoäther der Enolform des Tribenzoylmethans $C_{28}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534. — *B.* Beim Hinzufügen einer neutralen oder schwach essigsauren Lösung von Benzoldiazoniumchlorid zu einer wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Enolform des Tribenzoylmethans (Bd. VII, S. 877) bei 0° (D., H., *B.* **41**, 4020). — Kanariengelbe Prismen (aus Äther oder Chloroform durch Petroläther). F: 125° (Zers.); leicht löslich in Äther und Chloroform (D., H.). — Wandelt sich beim Erhitzen im Vakuum auf 100° zunächst in α-Benzolazo-tribenzoylmethan (S. 216) um; beim Erhitzen auf 125—140° bis zur völligen Entfärbung findet weitere Umlagerung zu α.γ-Dioxo-β-benzoylphenylhydrazono-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 253) statt; beide Verbindungen entstehen auch bei 2-stdg. Erhitzen mit absol. Äther im Einschlußrohr auf 100° (D., H.). Erwärmt man eine alkoh. Lösung des Diazoäthers, so scheidet sich unter Entfärbung und Stickstoffentwicklung Tribenzoylmethan ab (D., H.). Die Reduktion mit Zinnchlorür in alkoh. Lösung führt zur Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin und Tribenzoylmethan (D., H.). Durch Einw. von äther. Salzsäure bei 0° entstehen Benzoldiazoniumchlorid und Tribenzoylmethan (D., H.). Wird durch Natriumäthylat in alkoh. Lösung in Benzoesäureäthylester und α.γ-Dioxo-β-phenylhydrazono-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 182) übergeführt (D., H.). — Reagiert mit Naphthol unter Bildung von Benzolazonaphthol (D., H.).

Benzoldiazoäther der Enolform des Dibenzoylessigsäure-äthylesters $C_{24}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534. — *B.* Aus Dibenzoylessigsäureäthylester (Bd. X, S. 831) und Benzoldiazoniumchlorid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 935). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 116°; schwer löslich in kaltem Ligroin, leichter in heißem, in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung wird durch Oxydationsmittel rotbraun; unlöslich in verdünnten kalten Alkalien; in der Wärme tritt Verseifung und Abspaltung einer Benzoylgruppe unter Bildung von β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-phenyl-propionsäure (Bd. XV, S. 367) ein (B., HAI.). Beim Erhitzen über die Schmelztemperatur findet völlige Zersetzung unter Stickstoffentwicklung statt (D., HART.). Beim Behandeln mit überschüssigem Zinnchlorür in alkoh. Lösung bei gelinder Wärme entstehen salzsaures Phenylhydrazin und Dibenzoylessigsäure-äthylester (D., HART.). Bei der Behandlung mit äther. Salzsäure bei 0° entstehen Benzoldiazoniumchlorid und Dibenzoyl-essigsäure-äthylester, daneben bildet sich auch Benzoylchlorid (D., HART.). Reagiert mit Naphthol unter Bildung von Benzolazonaphthol (D., HART.).

Benzoldiazoäther der Enolform des 4-Nitro-dibenzoylessigsäure-äthylesters $C_{24}H_{19}O_6N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(C_6H_4\cdot NO_2):C(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534. — *B.* Aus 4-Nitro-dibenzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 831) und Benzoldiazoniumchlorid in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BÜLOW, HAILER, *B.* **35**, 937). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105°: unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich; unlöslich in verdünnten kalten Alkalien, löslich beim Erwärmen unter Zersetzung; wird durch Digerieren mit verd. Ammoniak und Ansäuern der Lösung in β-Oxo-α-phenylhydrazono-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure-äthylester (Bd. XV, S. 368) übergeführt (B., HAI.).

Benzoldiazoäther der Enolform des Benzoylmalonsäure-diäthylesters $C_{20}H_{20}O_5N_2 = C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot C(C_6H_5):C(CO_2\cdot C_2H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534. — *B.* Man löst 2,5 g Benzoylmalonsäurediäthylester (Bd. X, S. 861) in 50 g Alkohol, versetzt mit einer Lösung von 0,5 g Soda und läßt unter Kühlung eine neutralisierte Lösung der äquimolekularen Menge Benzoldiazoniumchlorid hinzufließen (D., H., *B.* **41**, 4026). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 69°; zersetzt sich oberhalb der Schmelztemperatur unter Stickstoffentwicklung; liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür Phenylhydrazin und Benzoylmalonester (D., H.). Reagiert mit Naphthol unter Bildung von Benzolazonaphthol (D., H.).

Benzoldiazophenylsulfon $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 33.

Benzoldiazosulfonsäure $C_6H_6O_3N_2S = C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 33.

Vgl. S. 426 bis 428.

Substitutionsprodukte des Diazobenzols.

a) Chlor-Derivate.

2-Chlor-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), o-Chlor-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Beim Behandeln von 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597) mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (HEWITT, *Soc.* **59**, 209). Bei allmählichem Hinzufügen von Amylnitrit zu einer absolut alkoholischen Lösung von salzsaurem 2-Chlor-anilin (HIRSCH, *B.* **30**, 1150). Beim Behandeln einer alkoholischen, mit etwas mehr als der berechneten Menge 50%iger Bromwasserstoffsäure versetzten Lösung von 2-Chlor-anilin mit ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew. Amylnitrit bei 0—5° (HANTZSCH, *B.* **28**, 1748, 1749). Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) auf 2 Chlor-anilin in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure oder Schwefelsäure (CAMERON, *Am.* **20**, 236, 237). — Bei der Einw. ammoniakalischer Kupferoxydullösung entsteht 2.2'-Dichlor-azobenzol (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 129). Beim Behandeln des Chlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet sich 2-Chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 422) (HEW., *Soc.* **59**, 209; WILLGERODT, *B.* **24**, 1661). Durch Zersetzen des Sulfats mit kochendem Wasser entsteht 2-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 39). Geschwindigkeit der Zersetzung des Chlorids in wäßr. Lösung bei 70°: EULER, *A.* **325**, 302. Überführung in 1.2-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 201) nach dem SANDMEYERschen Verfahren: HAEUSSERMANN, BAUER, *B.* **32**, 1914 Anm.; HAEUSS., *B.* **33**, 939 Anm. Beim Behandeln des Nitrats oder Sulfats mit Jodwasserstoffsäure entsteht 2-Chlor-1-jodbenzol (Bd. V, S. 220) (KÖRNER, *G.* **4**, 343; *J.* **1875**, 319; BEIL., KUR., *A.* **176**, 43). Bei der Einw. von Kaliumsulfit in Gegenwart von überschüssigem Kaliumcarbonat in konz. Lösung wird das Kaliumsalz der 2-Chlor-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) (S. 35) erhalten (HANTZSCH, *B.* **27**, 3530; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1715, 1726). Beim Erwärmen des Sulfats oder des Nitrats mit Methylalkohol oder Äthylalkohol entsteht Chlorbenzol (CAM.). Bei Behandlung des Chlorids mit Kaliumkupfercyanürlösung entsteht 2-Chlor-benzonitril (Bd. IX, S. 336) (MONTAGNE, *R.* **19**, 50). Bei der Einw. von 2-Chlor-benzoldiazoniumacetat auf Malonsäure in essigsaurer, salpetrige Säure enthaltender Lösung bildet sich [2-Chlor-benzolazo]-formaldoxim (S. 35) (BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] **71**, 367, 376). 2-Chlor-benzoldiazoniumchlorid liefert mit Kaliumdithiocarbonat, erhalten durch Kochen von Schwefelkohlenstoff mit Kaliumhydroxyd, Dithiokohlensäure-bis-[2-chlor-phenyl]-ester, mit Kaliumxanthogenat Äthylxanthogensäure-[2-chlor-phenyl]-ester, die beide bei der Verseifung mit alkoh. Kali 2-Chlorthiophenol (Bd. VI, S. 326) geben (DACCOMO, *J.* **1891**, 1377). Reaktion mit benzolthiosulfonsaurem Kalium: TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 407; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 268.

Chlorid $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl$. Wird aus seiner Lösung durch absol. Äther fast weiß, durch wasserhaltigen Äther in fleischrötlichen Krystallen mit $^1/_3H_2O$ gefällt; wird durch Reiben nicht zur Explosion gebracht, verpufft aber beim Erhitzen lebhaft; reagiert neutral; die absolut-alkoholische Lösung entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Stickstoff (HIRSCH, *B.* **30**, 1150). — Bromid $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Br$. Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol durch Äther); reagiert neutral; entwickelt in kochender wäßriger Lösung kaum Stickstoff (HANTZSCH, *B.* **28**, 1748, 1749). — Sulfat. Weiß, krystallinisch (aus Alkohol + Äther) (CAM.). — Nitrat. Weiß, krystallinisch (aus Alkohol + Äther) (CAM.). — Rhodanid. *B.* Beim Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung des Chlorids mit einer absolut alkoholischen Kaliumrhodanidlösung bei —8° (HIRSCH, *B.* **31**, 1260). Explosiv; zersetzt sich mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung; durch Lösen in sehr kaltem absolutem Alkohol unter Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure und Fällen der Lösung mit absol. Äther läßt sich ein weißes Salz vom Explosionspunkt 105° [1-Rhodan-benzol-diazoniumchlorid-(2)(?)] erhalten (HIRSCH, *B.* **31**, 1260, 1261).

Verbindung $C_{13}H_9O_4N_4Cl$, vielleicht [2-Chlor-benzolazo]-phenyldinitromethan $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537; P., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547. — *B.* Aus dem gelben Kaliumsalz des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 343, 344) und 2-Chlor-benzol-diazoniumacetat-(1) bei 0° (P., CHARRIER, *G.* **39** I, 628). — Gelbes Pulver. F: 56° (Zers.); löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure unter Grünfärbung (P., CH.). — Liefert bei der Einw. von feuchtem Äther [α-Nitro-benzal]-2-chlor-4-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 487) (P., CH.; vgl. P., *G.* **39** II, 542).

2-Chlor-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 35.

3-Chlor-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), m-Chlor-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) auf 3-Chloranilin (Bd. XII, S. 602) in Gegenwart von etwas überschüssiger Schwefelsäure bezw. Salpetersäure (CAMERON, *Am.* **20**, 236, 238). Durch Diazotieren von 3-Chlor-anilin mit Natrium-

Vgl. S. 426 bis 428.

nitrit und Salzsäure (WILLGERODT, MÜHE, *J. pr.* [2] **44**, 451; GOMBERG, CAMPBELL, *Am. Soc.* **20**, 786), durch Behandeln von salzsaurem oder salpetersaurem 3-Chlor-anilin in absol. Alkohol mit Amylnitrit (BAMBERGER, *B.* **29**, 473; HIRSCH, *B.* **30**, 1151). — Bei der Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydullösung entsteht 3.3'-Dichlor-azobenzol (S. 35) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 130). Beim Behandeln des Chlorids mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 3-Chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 424) (WILL., MÜ.; GOM., CAMP.). Beim Kochen des Sulfats mit Wasser entsteht 3-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 185) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 45; UHLEMANN, *B.* **11**, 1161). Geschwindigkeit der Zersetzung des Chlorids in wäßr. Lösung bei 50°: EULER, *A.* **325**, 303. Beim Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) Chloroplatinats in Gegenwart von Soda (KÖRNER, *G.* **4**, 341; *J.* **1875**, 317) oder beim Behandeln eines 3-Chlor-benzoldiazoniumsalzes nach dem SANDMEYERschen Verfahren (HAEUSSERMANN, *B.* **33**, 940 Anm.) erhält man 1.3-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 202). Behandelt man ein 3-Chlor-benzoldiazoniumsalz mit Jodwasserstoffsäure, so entsteht 3-Chlor-1-jod-benzol (Bd. V, S. 220) (KLAGES, LIECKE, *J. pr.* [2] **61**, 321). Beim Erwärmen des Sulfats oder des Nitrats mit Methylalkohol entsteht als Hauptprodukt 3-Chlor-anisol (Bd. VI, S. 185) neben Chlorbenzol, mit Äthylalkohol entsteht dagegen nur Chlorbenzol (CAME.). Bei Behandlung des Chlorids mit Kaliumkupfercyanürlösung entsteht 3-Chlor-benzonitril (Bd. IX, S. 339) (MONTAGNE, *R.* **19**, 52). Durch Behandlung des Chlorids mit Kaliumdithiocarbonat, erhalten durch Kochen von Schwefelkohlenstoff mit Kaliumhydroxyd, erhält man Dithiokohlensäure-bis-[3-chlor-phenyl]-ester, der mit alkoh. Kalilauge zu 3-Chlor-thiophenol (Bd. VI, S. 326) verseift wird (DACCOMO, *J.* **1891**, 1375). Das Chlorid gibt mit Kaliumxanthogenat in wäßr. Lösung bei 50—60° Äthylxanthogensäure-[3-chlor-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 326) (DACCOMO). Reaktion mit benzolthiosulfonsaurem Kalium: TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 406; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 268.

Chlorid $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl$. Weiß. Reagiert neutral (HIRSCH, *B.* **30**, 1151). — Dichloridjodid $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl_2I$. Hellgelbes krystallinisches Pulver. F: 93° (Zers.); schwer löslich in Wasser; hält sich lange Zeit unverändert (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). — Sulfat. Weiß, krystallinisch (aus Alkohol + Äther) (CAME.). — Nitrat. Weiß, krystallinisch (aus Alkohol + Äther) (CAME.). Reagiert neutral (BAM.). — Rhodanid. *B.* Beim Versetzen einer absolut-alkoholischen Lösung des Chlorids mit einer absolut-alkoholischen Kaliumrhodanidlösung bei —8° (HIRSCH, *B.* **31**, 1261). Gelbe Nadeln.

4-Chlor-1-diazo-benzol, p-Chlor-diazobenzol $C_6H_5ON_2Cl$.

4-Chlor-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), p-Chlor-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* 4-Chlor-benzoldiazoniumsalze entstehen: Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) auf 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) in Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455; CAMERON, *Am.* **20**, 236, 239, 240). Durch Diazotieren von 4-Chlor-anilin mit Natriumnitrit und Salzsäure (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 482). Durch Behandeln von salzsaurem 4-Chlor-anilin mit Amylnitrit in absol. Alkohol (HIRSCH, *B.* **30**, 1151; vgl. HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 949) oder in Eisessig (HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3338, 3339). Aus 4-Chlor-anilin mit Schwefelsäure und Amylnitrit in absol. Alkohol (BAEYER, *B.* **38**, 585). Durch Behandeln von 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) (S. 37), oder 4-Chlor-benzol-anti-diazocyanid-(1) (S. 38) mit Brom in äther. Lösung (HANTZSCH, *B.* **28**, 2756). Aus 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) mit Quecksilberchlorid in Gegenwart von Wasser (HANTZSCH, *B.* **28**, 1746). Durch Erhitzen von Thionyl-4-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 430) mit Thionylchlorid (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2552). Durch Einw. von Brom auf Thionyl-4-chlor-phenylhydrazin (KLIE., *B.* **27**, 2551).

Übergang in Normaldiazotat. Läßt man die Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in starke Kalilauge tropfen, so entsteht Kalium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] (BAMBERGER, *B.* **29**, 462).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 464.

4-Chlor-benzoldiazoniumsalze. — Chloride: $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl$. Weiße Blättchen (aus alkoh. Lösung durch absol. Äther) (HIRSCH, *B.* **30**, 1152). Zerfließt an der Luft (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2552). Explodiert beim Erhitzen (KL., *B.* **27**, 2552; vgl. HANTZSCH, *B.* **33**, 2183). Zeigt keine Spur von Zersetzung beim Wiederauflösen in absol. Alkohol im Gegensatz zum 2 und 3-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (HIRSCH). Reagiert neutral (HIRSCH; HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3338). — $3\,C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl + HCl$. *B.* Aus $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl$ und Chlorwasserstoff (HIRSCH, *B.* **30**, 1152). Weiße Nadeln (aus alkoh. Lösung durch absol. Äther). Reagiert sauer. — Tribromid, Perbromid $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Br_3$. Aus dem Nitrat oder Chlorid und Brom in wäßr. Lösung (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455; HANTZSCH, *B.* **28**, 2756). Entsteht auch bei der Einw. von Brom auf Thionyl-4-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 430) (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2551). Gelbe Prismen (GRIESS; KLIE.), Krystalle (aus Eisessig + Äther). F: 106° (HANTZSCH). — Dichloridjodid $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Aus 4-Chlor-benzoldiazonium-

chlorid und Chlorjod oder Chlorjodsalzsäure (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes krystallinisches Pulver. F: 111° (Zers.); sehr beständig. — Perchlorat $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot ClO_4$. Weiße Nadeln. Verhältnismäßig beständig (VORLÄNDER, *B.* **39**, 2715). — Sulfat. Krystalle (BAEYER, *B.* **38**, 585; vgl. CAMERON, *Am.* **20**, 236). — Nitrat $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße Blättchen (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455; vgl. CAM.). — Rhodanid $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot SCN$. *B.* Beim Versetzen einer absolut-alkoholischen Lösung des Chlorids mit einer absolut-alkoholischen Kaliumrhodanidlösung bei —8° (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 950; HIRSCH, *B.* **31**, 1257). Dunkelgelbe amorphe Masse. Äußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absol. Alkohol (HIRSCH, *B.* **31**, 1258), sehr schwer löslich in Eisessig; reagiert sofort mit alkal. β-Naphthol (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 950). Lagert sich leicht, besonders bei Gegenwart von Alkohol, in 1-Rhodan-benzol-diazoniumchlorid-(4) (S. 532) um (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 951; vgl. HIRSCH, *B.* **31**, 1254, 1255, 1258). — β-Naphthalinthiosulfonat $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Weiße Nadeln; zersetzt sich bei 113—114°; löslich in Wasser und Alkohol; reagiert mit alkal. Resorcinlösung schon in der Kälte (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 405; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). — $C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl + 2\,HgCl_2 + 2\,H_2O$. *B.* Beim Eintragen einer alkoh. Lösung des Chlorids in eine verdünnte wäßrige Quecksilberchloridlösung (HANTZSCH, *B.* **28**, 1743). Entsteht auch beim Eintragen einer alkoh. Lösung von 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) in wäßr. Quecksilberchloridlösung (H., *B.* **28**, 1746). Nadeln. Kann aus kochendem Wasser umkrystallisiert werden; F: 139—140° (Zers.) (HANTZSCH). Wurde einmal mit nur $1\,H_2O$ erhalten (HANTZSCH). — Chloroplatinat $2\,C_6H_4Cl\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Liefert beim Erhitzen in Gegenwart von Soda 1.4-Dichlorbenzol (Bd. V, S. 203) (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455).

4-Chlor-benzol-normaldiazohydroxyd-(1), p-Chlor-benzolnormaldiazohydroxyd, 4-Chlor-benzol-syn-diazohydroxyd-(1) $C_6H_5ON_2Cl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot N \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). *Bildung.* Kalium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] entsteht beim Eintropfen einer Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in viel überschüssige, sehr konzentrierte Kalilauge; man wäscht das abgesaugte Salz mit Äther (BAMBERGER, *B.* **29**, 462).

Übergang in Isodiazotat. Kalium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] isomerisiert sich an kohlensäurehaltiger Luft unter teilweiser Zersetzung zu Kalium-[4-chlor-benzolisodiazotat], schneller beim Erhitzen auf 120° im Luftbade, sehr schnell beim direkten Erhitzen auf einem Platinblech; in wäßriger oder alkoholischer Lösung erfolgt bei mehrtägigem Stehen teilweise Isomerisation (BAMBERGER, *B.* **29**, 449 Anm., 462).

Weiteres über chemisches Verhalten siehe unten.

4-Chlor-benzol-isodiazohydroxyd-(1), p-Chlor-benzolisodiazohydroxyd, 4-Chlor-benzol-anti-diazohydroxyd-(1) $C_6H_5ON_2Cl = \begin{matrix} C_6H_4Cl\cdot N \\ N\cdot OH \end{matrix}$ und seine Salze. *Bildung.* Kalium-[4-chlor-benzolisodiazotat] bildet sich aus Kalium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] beim Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 130° oder auch schon beim Erwärmen mit 60%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (STINGELIN, Dissertation [Zürich 1896], S. 15, 16), bei längerem Stehen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung, beim Erhitzen des trocknen Salzes, beim Stehen des Salzes an kohlensäurehaltiger Luft (BAMBERGER, *B.* **29**, 449 Anm., 462). 4-Chlor-benzolisodiazotat entsteht auch bei der Einw. von Amylnitrit auf 4-Chlor-anilin in siedendem Alkohol in Gegenwart von Alkalimetalläthylat (BAM., RÜST, *B.* **33**, 3512).

Physikalische Eigenschaften. Das freie 4-Chlor-benzolisodiazohydroxyd ist ein weißer, krystallinischer Niederschlag (BAM., *B.* **29**, 1385).

Chemisches Verhalten siehe unten.

Kalium-[4-chlor-benzolisodiazotat]. Krystalle (aus absol. Alkohol durch Äther) (BAMBERGER, RÜST, *B.* **33**, 3512).

Chemisches Verhalten des 4-Chlor-1-diazo-benzols.

Beim Behandeln einer alkal. Lösung von Natrium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] mit einer 3%igen Wasserstoffperoxydlösung unter Eiskühlung entstehen 4-Chlor-phenylnitramin (4-Chlor-diazobenzolsäure; Syst. No. 2219), 4-Chlor-phenylnitrosohydroxylamin (Syst. No. 2219), ferner 4.4'-Dichlor-azobenzol (S. 36) und 4.4'-Dichlor-azoxybenzol (?) (Syst. No. 2207) (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **42**, 3577). 4-Chlor-phenylnitramin wird auch beim Behandeln von Kalium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] oder Kalium-[4-chlor-benzolisodiazotat] mit alkal. Ferricyankaliumlösung erhalten (STINGELIN, Dissertation [Zürich 1896], S. 15, 16, 17; BAM., STIN., *B.* **30**, 1252, 1261). Die Einw. von Natriumamalgam auf Kalium-[4-chlor-benzolisodiazotat] in Natronlauge führt zu 4-Chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 425) (BAM.,

Vgl. S. 426 bis 428.

B. **30**, 217, 218); in gleicher Weise verläuft die Reaktion mit 4-Chlor-benzolnormaldiazotat (HANTZSCH, *B.* **30**, 340, 342; vgl. *B.* **32**, 1719). Beim Eintragen einer Lösung von 4-Chlorbenzoldiazoniumsalz in ammoniakalische Kupferoxydullösung entsteht 4.4'-Dichlor-azobenzol (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 130). Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure läßt sich 4-Chlor-phenylhydrazin gewinnen (WILLGERODT, BÖHM, *J. pr.* [2] **43**, 483). Durch Zersetzen des 4-Chlor-benzoldiazoniumnitrats oder -sulfats mit siedendem Wasser entsteht 4-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 186) (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 30). Geschwindigkeit der Zersetzung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung bei 60°: EULER, *A.* **325**, 303. Einfluß des Lichts auf die Zersetzungsgeschwindigkeit: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675. Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf 4-Chlor-benzoldiazoniumnitrat oder -sulfat entsteht 4-Chlor-1-jod-benzol (Bd. V, S. 221) (GRIESS, *Z.* **1866**, 202; *J.* **1866**, 455 Anm.; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **176**, 33; KÖRNER, *G.* **4**, 343; *J.* **1875**, 319). Letzteres entsteht auch bei der Einw. von Kaliumjodid auf 4-Chlor-benzoldiazoniumsulfat oder -chlorid (HANTZSCH, *B.* **33**, 2541; BAEYER, *B.* **38**, 585; GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 3281). Durch Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumsulfat erhält man 4-Chlor-benzol-sulfinsäure-(1) (Bd. XI, S. 7) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1142). Fügt man eine Lösung des 4-Chlor-benzoldiazoniumnitrats zu einer eiskalten Lösung von Kaliumsulfit und überschüssigem Kaliumcarbonat, so erhält man das Kaliumsalz der 4-Chlor-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) (S. 38) (HANTZSCH, *B.* **27**, 3529; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1726). Bei der Einw. einer aus Cuprocuprisulfit und Kaliumnitrit frisch bereiteten Kaliumcupronitritlösung auf 4-Chlor-benzoldiazoniumsulfat entsteht 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243); bei Anwendung des Chlorids bildet sich daneben 1.4-Dichlor-benzol (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2553, 2554, 2555). Einw. von sehr konz. Kalilauge auf 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid s. S. 463. Bei allmählichem Versetzen einer konzentrierten, mit starker Salzsäure hergestellten 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid-Lösung mit $8^0/_0$iger Natronlauge bei 0° entsteht eine Verbindung $C_{12}H_8ON_4Cl_2$ oder $C_6H_3N_2Cl$ (s. u.) (BAMBERGER, *B.* **29**, 464; vgl. BAM., *B.* **53** [1920], 2316). Über die Zersetzung des festen 4-Chlor-benzoldiazoniumchloroplatinats durch Erhitzen mit Soda s. S. 464. Bei der Einw. von Ammoniak auf 4-Chlor-benzoldiazoniumperbromid entsteht 4-Chlor-1-azido-benzol (Bd. V, S. 277) (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455).

Beim Erwärmen von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid mit überschüssigem absol. Methylalkohol auf dem Wasserbade entsteht viel 4-Chlor-anisol (Bd. VI, S. 186) und wenig Chlorbenzol (HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3341). Beim Erhitzen des Sulfats mit Methylalkohol wird nur 4-Chlor-anisol erhalten; das Nitrat liefert daneben noch etwas 4-Chlor-2-nitrophenol (Bd. VI, S. 238) (CAMERON, *Am.* **20**, 241, 248). Die Behandlung des Chlorids mit absol. Äthylalkohol liefert nur Chlorbenzol (HANTZSCH, JO., *B.* **34**, 3342). Das Sulfat gibt mit Äthylalkohol ebenfalls nur Chlorbenzol; das Nitrat ergibt Chlorbenzol, 4-Chlor-phenetol (Bd. VI, S. 187) und 4-Chlor-2-nitro-phenol (CAM., *Am.* **20**, 239, 240, 247). Durch Kochen von 4-Chlor-benzoldiazoniumperbromid mit Alkohol wird 4-Chlor-1-brom-benzol (Bd. V, S. 209) erhalten (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *Z.* **1866**, 201; *J.* **1866**, 455; vgl. KÖRNER, *G.* **4**, 342; *J.* **1875**, 319). Durch Eintragen einer Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid in überschüssige, gut gekühlte Kaliumcyanidlösung bildet sich [4-Chlor-benzolazo]-iminoacetonitril (S. 37); läßt man dagegen die wäßr. Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid in eine überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung des 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorids im Kältegemisch von höchstens —5° vorsichtig einfließen, so erhält man 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) (S. 37) (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 671, 2074; vgl. HANTZSCH, *B.* **31**, 637). Bei allmählichem Eintragen einer ca. 90° warmen Kaliumkupfercyanürlösung in eine 65° warme Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid entsteht 4-Chlor-benzonitril (Bd. IX, S. 341) (VAN SCHERPENZEEL, *R.* **16**, 113). Durch Behandlung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid mit Kaliumdithiocarbonat, erhalten durch Kochen von Schwefelkohlenstoff mit Kaliumhydroxyd, in wäßr. Lösung bei 50—60° und Verseifen des Gemischs der entstandenen Dithiokohlensäure-bis-[4-chlor-phenylester] mit alkoh. Kalilauge erhält man 4-Chlor-thiophenol (Bd. VI, S. 326) (DACCOMO, *J.* **1891**, 1377). Aus 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und Kaliumxanthogenat entsteht Äthylxanthogensäure-[4-chlor-phenyl]-ester (Bd. VI, S. 328) (DACCOMO). 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid liefert in absolut-alkoholischer Lösung mit einer absolut-alkoholischen Kaliumrhodanidlösung im Kältegemisch 4-Chlor-benzoldiazoniumrhodanid (S. 464) (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 950; HIRSCH, *B.* **31**, 1257), bei gewöhnlicher Temperatur dagegen 1-Rhodan-benzol-diazoniumchlorid-(4) (S. 532) (HIRSCH, *B.* **31**, 1258; vgl. HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 951). Bei der Einw. von Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) auf das 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid entsteht 4-Chlor-benzol-diazophenylsulfon-(1) (S. 38) (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 314; vgl. auch HANTZSCH, *B.* **31**, 638). Reaktion mit benzolthiosulfonsaurem Kalium: TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 403; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 268.

Verbindung $C_{12}H_8ON_4Cl_2$ oder $C_6H_3N_2Cl$, „p-Chlor-diazobenzolanhydrid". Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316. —

Vgl. S. 426 bis 428.

B. Bei allmählichem Versetzen einer konzentrierten, mit starker Salzsäure hergestellten Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid mit verdünnter Natronlauge bei 0° (BAMBERGER, *B.* **29**, 463, 464). Entsteht auch beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kalium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] mit nicht überschüssiger Essigsäure bei 0° (BAM., *B.* **29**, 462). — Gelb, krystallinisch; höchst explosiv; löst sich, frisch gefällt, leicht in Äther, schwer nach dem Trocknen (BAM., *B.* **29**, 463). — Gibt bei Einw. von alkal. Wasserstoffsuperoxydlösung dieselben Reaktionsprodukte wie Natrium-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] (vgl. S. 464) (BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3571). Wird durch Brom in 4-Chlor-benzoldiazoniumperbromid übergeführt (BAM., *B.* **29**, 466). Liefert beim Versetzen mit äther. Jodlösung 4-Chlor-1-jod-benzol (Bd. V, S. 221) und Chlorbenzol (BAM., *B.* **29**, 467). Wird durch Essigsäure oder Salzsäure in das 4-Chlor-benzoldiazoniumacetat bezw. -chlorid, durch Alkali in Alkali-[4-chlor-benzolnormaldiazotat] übergeführt (BAM., *B.* **29**, 463). Beim Eintragen in eine konz. Lösung von Kaliumsulfit und etwas Kaliumcarbonat entsteht das Kaliumsalz der 4-Chlor-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) (S. 38) (HANTZSCH, *B.* **31**, 638). Beim Eintragen in Benzol unter Kühlung bildet sich 4-Chlor-diphenyl (Bd. V, S. 579) (BAM., *B.* **29**, 465). Beim Hinzufügen einer Suspension in Eiswasser zu überschüssigem Thiophenol (Bd. VI, S. 294) bei —10° erhält man 4-Chlor-benzol-diazothiophenyläther-(1) (S. 493) (BAM., *B.* **29**, 468). Reagiert in feuchtem Zustand mit alkal. α-Naphthollösung zunächst nur schwach, intensiv dagegen bei kurzem Stehen, beim Erwärmen oder bei Zusatz von Alkohol (BAM., *B.* **29**, 463). Liefert mit Blausäure in wäßr. Suspension bei 0° 4-Chlor-benzol-syn-diazocyanid-(1) (S. 37) (H.). Mit Benzolsulfinsäure entsteht 4-Chlor-benzol-diazophenylsulfon-(1) (S. 38) (H.). Reagiert mit Anilin unter Bildung von 4-Chlor-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (BAM., *B.* **29**, 467).

Verbindung $C_{13}H_9O_4N_4Cl$, vielleicht [4-Chlor-benzolazo]-phenyldinitromethan $C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537; P., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547. — *B.* Aus dem gelben Kaliumsalz des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 343, 344) und 4-Chlor-benzoldiazoniumacetat in wäßr. Lösung bei 0° (P., CHARRIER, *G.* **39** I, 631). — Gelbes Pulver. F: 61° (Zers.); löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroläther, löslich in konz. Schwefelsäure unter Gelbbraunfärbung (P., CH.). — Liefert bei der Einw. von kaltem absolutem Alkohol [α-Nitro-benzal]-4-chlor-2-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 487) (P., CH.; vgl. P., *G.* **39** II, 544). Beim Behandeln mit feuchtem Äther oder mit Chloroform entsteht Benzoyl-[4-chlor-phenyl]-diimid (S. 37) (P., CH.).

4-Chlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 37.

4-Chlor-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_2N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 38.

4-Chlor-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2ClS = C_6H_4Cl\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 38.

2.4-Dichlor-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) auf salpetersaures 2.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 621) (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455). Durch Behandlung von schwefelsaurem 2.4-Dichloranilin mit Amylnitrit in Eisessig (ORTON, *Soc.* **83**, 812). Das Bromid entsteht bei mehrstündigem Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung von 2.4-Dibrombenzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, *B.* **30**, 2343). — Läßt sich durch Austausch der Diazogruppe gegen Chlor in 1.2.4-Trichlor-benzol (Bd. V, S. 204) überführen (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* **192**, 230). Beim Behandeln einer Lösung von 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumbromid mit Kupferpulver in bromwasserstoffsaurer Lösung entsteht 2.4-Dichlor-1-brom-benzol (Bd. V, S. 210) (HURTLEY, *Soc.* **79**, 1297). Beim Eingießen einer eiskalten Lösung von 2.4-Dichlorbenzoldiazoniumsulfat in wäßr. Jodkaliumlösung bildet sich 2.4-Dichlor-1-jod-benzol (Bd. V, S. 221) (ULLMANN, *A.* **332**, 55). Zersetzung in Natriumdicarbonatlösung: OR., *Soc.* **83**, 800, 813. Durch Einw. von Alkohol auf 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid erhält man 1.3.-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 202) (CHATTAWAY, EWANS, *Soc.* **69**, 850; HOLLEMAN, REIDING, *R.* **23**, 359). Beim Behandeln einer Lösung von 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumsalz mit Kaliumkupfercyanürlösung entsteht 2.4-Dichlor-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 342) (GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 182). — Bromid $C_6H_3Cl_2\cdot N_2\cdot Br$. Gelbes Krystallpulver (HANTZSCH, *B.* **30**, 2344). — Tribromid, Perbromid $C_6H_3Cl_2\cdot N_2\cdot Br_3$. Gelbe Prismen (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455). — Sulfat $C_6H_3Cl_2\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Nadeln (aus Alkohol + Äther) (ORTON, *Soc.* **83**, 812). — Nitrat. Weiße Blättchen (GRIESS, *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455). — Chloroplatinat $2\,C_6H_3Cl_2\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (GRIESS, *Philosophical Transactions of the Royal Soc. London* **154** [1864], 706; *Soc.* **20**, 77; *J.* **1866**, 455).

2.4-Dichlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 39.

Vgl. S. 426 bis 428.

2.5-Dichlor-1-diazo-benzol $C_6H_4ON_2Cl_2$.

2.5-Dichlor-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4ON_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen: Beim Behandeln einer auf $+5^0$ abgekühlten Lösung von 25 g 2.5-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 625) in 250 ccm verd. Salzsäure (1 : 5) + 400 ccm konz. Salzsäure mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 11 g Natriumnitrit (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3510; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81134; *Frdl.* **4**, 660). Beim Behandeln einer Lösung von 16 g 2.5-Dichlor-anilin in 50 ccm konz. Schwefelsäure mit einer Lösung von 7,2 g Natriumnitrit in 50 ccm konz. Schwefelsäure bei einer Temperatur unterhalb 20^0 (NOE., KOPP, *B.* **38**, 3507).

Chemisches Verhalten siehe unten.

2.5-Dichlor-benzoldiazoniumsalze. Chlorid. In wäßr. Lösung beständig (NOE., KOPP). — Tribromid, Perbromid $C_6H_3Cl_2 \cdot N_2 \cdot Br_3$. *B.* Aus einer 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumsalz-Lösung und einer Lösung von Brom in Bromkalium unter Eiskühlung (NOE., KOPP). Gelbe Blättchen (aus Aceton + Äther). F: 160^0 (Zers.); unlöslich in Wasser und Äther; in trocknem Zustande beständig; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (NOE., KOPP). — Sulfat. In wäßr. Lösung beständig (NOE., KOPP).

2.5-Dichlor-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 2.5-Dichlor-benzol-anti-diazohydroxyd-(1) $C_6H_4ON_2Cl_2 = \begin{matrix} C_6H_3Cl_2 \cdot N \\ N \cdot OH \end{matrix}$ und sein Natriumsalz. *B.* Natrium-[2.5-dichlor-benzolisodiazotat] entsteht beim Hinzufügen einer Lösung von 2.5-Dichlorbenzoldiazoniumchlorid zu einer 45^0 warmen Sodalösung (B. A. S. F., D. R. P. 81134; *Frdl.* **4**, 660) oder durch Eingießen einer ca. $15^0/_0$igen Lösung von 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumsalz in eiskalte, ca. $7^1/_2{}^0/_0$ige Natronlauge und Erhitzen auf 60^0 (NOE., KOPP, *B.* **38**, 3512). — Das freie Isodiazohydroxyd, aus dem Natriumsalz durch Essigsäure erhalten, ist ein weißer Niederschlag (NOE., KOPP). — Natrium-[2.5-dichlor-benzolisodiazotat] $NaC_6H_3ON_2Cl_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (NOE., KOPP).

Chemisches Verhalten des 2.5-Dichlor-1-diazo-benzols.

Durch Behandeln einer Lösung von 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumchlorid mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure läßt sich 2.5-Dichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 431) erhalten (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3510). Bei langsamem Erhitzen einer schwefelsauren Lösung von 2.5-Dichlor-benzoldiazoniumsulfat mit wenig Wasser bildet sich 2.5-Dichlor-phenol (Bd. VI, S. 189) (NOE., KOPP). Bei der Einw. einer sauren Kupferchlorürlösung entsteht 1.2.4-Trichlor-benzol (Bd. V, S. 204), bei Anwendung von Kupferbromür entsteht 2.5-Dichlor-1-brom-benzol (Bd. V, S. 210) (NOE., KOPP). Die Einw. von Kaliumjodid liefert 2.5-Dichlor-1-jod-benzol (Bd. V, S. 221) (WILLGERODT, LANDENBERGER, *J. pr.* [2] **71**, 540). Durch Zersetzen mit Kaliumkupfercyanürlösung wird 2.5-Dichlor-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 343) erhalten (NOE., KOPP).

2.4.5-Trichlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N:N \cdot CN$ s. S. 39.

2.4.6-Trichlor-1-diazo-benzol $C_6H_3ON_2Cl_3$.

2.4.6-Trichlor-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_3ON_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen: Durch Zusatz von Natriumnitritlösung zu einer Suspension von 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) in konz. Salzsäure (V. MEYER, SUDBOROUGH, *B.* **27**, 3152) bei Gegenwart von Eisessig und Eis (MONTAGNE, *R.* **21**, 385). Durch Hinzufügen von Amylnitrit zu einer mit Chlorwasserstoff gesättigten absolutätherischen (HANTZSCH, *B.* **28**, 682) oder alkoholischen (H., *B.* **30**, 1155) Lösung von 2.4.6-Trichlor-anilin. Durch Diazotieren von 2.4.6-Trichlor-anilin mit Amylnitrit in schwefelsäure- oder salpetersäurehaltigem Eisessig (ORTON, *Chem. N.* **87**, 14). Beim Behandeln von 2.4.6-Trichlor-phenylnitramin (2.4.6-Trichlor-diazobenzolsäure; Syst. No. 2219) in einer wäßrig-alkoholischen oder wäßrig-essigsauren Lösung mit Bromwasserstoffsäure oder Salpetersäure (ORTON, PEARSON, *Soc.* **93**, 728, 732, 733).

Chemisches Verhalten s. S. 468.

2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumsalze. — Chloride: $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* s. o. Entsteht auch aus dem Nitrat durch Kochen mit Königswasser, Eindampfen auf dem Wasserbade, Lösen des Rückstands in Alkohol und Fällen mit Äther (HANTZSCH, *B.* **28**, 682). Farblose Prismen. Sehr hygroskopisch; sehr leicht löslich in Wasser; reagiert neutral (HANTZSCH, *B.* **28**, 682). Nicht explosiv (H., *B.* **33**, 2183, 2184). Zersetzt sich in trocknem Zustand bei Sonnenlicht in Stickstoff und 1.2.3.5-Tetrachlor-benzol (Bd. V, S. 204) (H., *B.* **28**, 683, 1739). Elektrische Leitfähigkeit: H., *B.* **28**, 1739. — $3C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl$. *B.* Man behandelt

Vgl. S. 426 bis 428.

2.4.6-Trichlor-anilin in alkoh. Lösung mit überschüssigem Chlorwasserstoff, versetzt mit Amylnitrit und fällt mit Äther (H., *B.* **30**, 1155). Geht bei etwa 3-tägigem Stehen über Kali oder bei öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol in das Chlorid $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot Cl$ (S. 467) über. — Chloriddibromid $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot ClBr_2$. *B.* Durch Zusatz von Bromwasser zur wäßr. Lösung des Chlorids oder von Brom zur Suspension des Chlorids in Chloroform (H., *B.* **30**, 2354). Gelbe Krystalle. F: 136°. — Dichloridjodid $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot Cl_2I$. *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Bromid durch überschüssiges Chlorjod in alkoh. Lösung oder aus dem Chloriddijodid $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot ClI_2$ (s. u.) durch längere Einw. des Lichtes oder Erwärmen mit Eisessig, neben 2.4.6-Trichlor-1-jod-benzol (Bd. V, S. 222) (H., *B.* **30**, 2354). Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 156°. — Chloridbromidjodid $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot ClBrI$. *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung des Chlorids mit Bromjod (H., *B.* **30**, 2355). Orangerote Krystalle. F: 132°. — Chloriddijodid $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot ClI_2$. *B.* Aus dem Chlorid und Jod in alkoh. Lösung (H., *B.* **30**, 2354). Rotbraune Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Äther; zersetzt sich in Wasser vollständig unter Jodausscheidung; verliert beim Trocknen an der Luft Jod; durch längere Einw. des Lichtes oder Erwärmen mit Eisessig entstehen 2.4.6-Trichlor-1-jod-benzol und das Dichloridjodid $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot Cl_2I$ (s. o.). — Sulfat $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. Farblose Prismen (aus Methylalkohol durch Äther). Leicht löslich in Wasser (Or.). — Nitrat $C_6H_2Cl_3 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. Farblose Nadeln. Färbt sich an der Luft gelb (Or.).

2.4.6-Trichlor-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 2.4.6-Trichlor-benzol-anti-diazohydroxyd-(1) $C_6H_3ON_2Cl_3 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_3 \cdot N \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). *B.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man eine Lösung von 1 g 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumnitrat in 20 ccm Wasser zu einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser bei —5° fügt und darauf eine gekühlte Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser zusetzt; man wäscht das abgesaugte Salz mit kaltem Alkohol (Orton, *Soc.* **83**, 806, 807). — Kalium-[2.4.6-trichlor-benzolisodiazotat]. Nadeln (Or.).

Chemisches Verhalten des 2.4.6-Trichlor-1-diazo-benzols.

Einw. des Lichts auf 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumchlorid und auf 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumchloriddijodid s. S. 467 u. 468 bei den genannten Salzen. Das (nicht näher beschriebene) Chloroplatinat geht durch Erhitzen in Gegenwart von Soda in 1.2.3.5-Tetrachlorbenzol über (Beilstein, Kurbatow, *A.* **192**, 237, 238). Letzteres wird auch erhalten beim Behandeln von 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumchlorid mit Cuprochlorid in salzsaurer Lösung (Jackson, Carlton, *Am.* **31**, 366; *B.* **35**, 3855). Beim Eintropfen einer 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumsalzlösung in eine auf 135—145° erhitzte Mischung von verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat entsteht in geringer Menge 2.4.6-Trichlor-phenol (Bd. VI, S. 190) (Cain, Norman, *Soc.* **89**, 23, 24). Läßt man 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumnitrat oder -sulfat in wäßr. Lösung stehen, so bildet sich 3.5-Dichlor-2-diazo-phenol bezw. 3.5-Dichlor-o-chinon-diazid-(2) (Syst. No. 2199); diese Umwandlung erfolgt am schnellsten in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat (Orton, *Chem. N.* **87**, 14). Bei Behandlung von 2.4.6-Trichlorbenzoldiazoniumsulfat mit Alkohol erhält man 1.3.5-Trichlor-benzol (Bd. V, S. 204) (Jackson, Lamar, *Am.* **18**, 667). Zur Einw. von Kaliumcyanid vgl. Hantzsch, Danziger, *B.* **30**, 2544. Beim Behandeln einer 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumchlorid-Lösung mit Kaliumkupfercyanürlösung bildet sich 2.4.6-Trichlor-benzoesäure-nitril (Bd. IX, S. 346) (V. Meyer, Sudborough, *B.* **27**, 3152; Sud., Jackson, Lloyd, *Soc.* **71**, 231; Montagne, *R.* **21**, 384).

2.4.6-Trichlor-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Cl_3 = C_6H_2Cl_3 \cdot N:N \cdot CN$ s. S. 40.

b) Brom-Derivate.

2-Brom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), o-Brom-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf 2-Brom-anilin (Bd. XII, S. 631) in Gegenwart von etwas überschüssiger Salpetersäure bezw. Schwefelsäure (Körner, *G.* **4**, 333; *J.* **1875**, 303; Cameron, *Am.* **20**, 236, 241). Durch Behandeln von 2-Brom-anilin mit einem geringen Überschuß von Amylnitrit in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas überschüssiger Salzsäure (Hantzsch, Smythe, *B.* **33**, 509). — Die Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure führt zu 2-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 432) (Busch, Meussdörffer, *J. pr.* [2] **75**, 137). Beim Kochen des Sulfats mit viel Wasser am Rückflußkühler entsteht 2-Brom-phenol (Bd. VI, S. 197) (Kö., *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 335; Fittig, Mager, *B.* **8**, 362). Beim Behandeln einer 2-Brombenzoldiazoniumsalzlösung mit Kupferchlorürlösung bildet sich 2-Chlor-1-brom-benzol (Dobbie, Marsden, *Soc.* **73**, 254), analog entsteht mit Kupferbromürlösung 1.2-Dibrombenzol (A. F. Holleman, *R.* **25**, 191). 1.2-Dibrom-benzol bildet sich auch beim Zersetzen des Perbromids mit Natriumcarbonat (Kö., *G.* **4**, 333; *J.* **1875**, 303). Der Ersatz der Diazo-

Vgl. S. 426 bis 428.

gruppe durch Jod führt zu 2-Brom-1-jod-benzol (Kö., *G.* **4**, 340; *J.* **1875**, 319). Bei der Einw. von Methylalkohol oder Äthylalkohol auf das Sulfat oder -nitrat entsteht Brombenzol (CAM.). — Chlorid. $3\,C_6H_4Br\cdot N_2\cdot Cl + HCl$. Wandelt sich nicht in 2-Chlor-benzoldiazoniumbromid um (HANTZSCH, SMY.). — Perbromid. *B.* Durch Behandlung des Nitrats in wäßr. Lösung mit Brombromkaliumlösung (Kö., *G.* **4**, 333; *J.* **1875**, 303). Krystallinisch. — Sulfat. Farblose Krystalle (Kö., *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 335; Fi., MAG.). — Nitrat. Weiß, krystallinisch (aus Alkohol + Äther) (CAM.).

Verbindung $C_{13}H_9O_4N_4Br$, vielleicht [2-Brom-benzolazo]-phenyldinitromethan $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537; P., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547. — *B.* Aus dem gelben Kaliumsalz des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 343, 344) und 2-Brom-benzol-diazoniumacetat-(1) in wäßr. Lösung bei 0° (P., CHARRIER, *G.* **39** I, 628). — Gelbes Pulver. F: 65° (Zers.); leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Alkohol und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure unter Grünfärbung (P., CH.). — Bei der Einw. von feuchtem Äther entsteht [α-Nitro-benzal]-2-brom-4-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 489) (P., CH.; P., *G.* 39 II, 542).

2-Brom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 41.

3-Brom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), m-Brom-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf 3-Brom-anilin (Bd. XII, S. 633) in Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure (KÖRNER, *G.* **4**, 333; *J.* **1875**, 303; WURSTER, NOELTING, *B.* **7**, 905; WU., *A.* **176**, 173; CAMERON, *Am.* **20**, 236, 242). Beim Diazotieren von 3-Brom-anilin mit Natriumnitrit in Salzsäure (GOMBERG, CAMPBELL, *Am. Soc.* **20**, 788) bezw. Bromwasserstoffsäure (A. F. HOLLEMAN, *R.* **25**, 188). Beim Behandeln von schwefelsaurem 3-Brom-anilin mit Amylnitrit in methylalkoholischer Lösung bei höchstens 25° (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1495). Beim Behandeln von salpetersaurem 3-Brom-anilin mit Amylnitrit in absol. Alkohol (BAMBERGER, *B.* **29**, 473). — Die Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure auf das Chlorid führt zu 3-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 433) (GOM., CAMP.). Beim Erwärmen des Sulfats oder Nitrats mit Wasser entsteht 3-Brom-phenol (Bd. VI, S. 198) (Kö., *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 335; WU., NOE., *B.* **7**, 905; FITTIG, MAGER, *B.* **8**, 364; DIELS, BUNZL). Geschwindigkeit der Zersetzung einer wäßr. Lösung des 3-Brom-benzoldiazoniumchlorids bei 45°: EULER, *A.* **325**, 303. Das nicht näher beschriebene Chloroplatinat liefert bei der trocknen Destillation in Gegenwart von Natriumcarbonat 3-Chlor-1-brom-benzol (GRIESS, *Z.* **1867**, 537; *J.* **1867**, 609). Beim Zersetzen des Perbromids mit festem Natriumcarbonat entsteht 1.3-Dibrom-benzol (GR., *Z.* **1867**, 536; *J.* **1867**, 609; Kö., *G.* **4**, 333; *J.* **1875**, 303). Beim Behandeln einer Lösung von 3-Brom-benzoldiazoniumbromid mit Kupferpulver oder Kupferbromürlösung entsteht 1.3-Dibrom-benzol (HOL.). Der Ersatz der Diazogruppe durch Jod führt zu 3-Brom-1-jod-benzol (Kö., *G.* **4**, 340; *J.* **1875**, 319). Bei der Einw. einer überschüssiges Kaliumcarbonat enthaltenden Kaliumsulfitlösung auf eine 3-Brom-benzoldiazoniumsalzlösung entsteht das Kaliumsalz der 3-Brom-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) (S. 41) (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 76). Beim Erwärmen des Sulfats oder Nitrats mit Methylalkohol entsteht wahrscheinlich ein Gemisch von viel 3-Brom-anisol (Bd. VI, S. 198) und etwas Brombenzol; beim Erhitzen mit Äthylalkohol erhält man nur Brombenzol (CAME.). Beim Übergießen des Perbromids mit heißem absolutem Alkohol bildet sich 1.3-Dibrom-benzol (WU.; vgl. Kö., *G.* **4**, 333; *J.* **1875**, 303). Beim Eintragen einer auf —10° abgekühlten Kaliumcyanidlösung in eine mit Alkohol versetzte, auf —10° abgekühlte Lösung von 3-Brom-benzoldiazoniumchlorid bildet sich 3-Brom-benzol-diazocyanid-(1) (S. 41) (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2538, 2540). Beim Behandeln von 3-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit Kaliumkupfercyanürlösung entsteht 3-Brom-benzonitril (Bd. IX, S. 350) (SANDMEYER, *B.* **18**, 1495). Reaktion mit benzolthiosulfonsaurem Kalium: TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 411; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 268. — Perbromid. *B.* Aus 3-Brom-benzoldiazoniumnitrat in wäßr. Lösung mit Brombromkaliumlösung (Kö., *G.* **4**, 333; *J.* **1875**, 303; vgl. WU.). Krystallinisch. — Dichloridjodid $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Durch Einw. von Chlorjod oder Chlorjodsalzsäure auf 3-Brom-benzoldiazoniumchlorid (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes, krystallinisches Pulver. F: 93° (Zers.); hält sich mehrere Wochen unverändert. — Sulfat. Blättchen (DIELS, BUNZL; vgl. CAME.). — Nitrat. Weiße Nadeln. Reagiert neutral; explodiert heftig beim Reiben (BAM.).

3-Brom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 41.

3-Brom-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 41.

4-Brom-1-diazo-benzol, p-Brom-diazobenzol $C_6H_5ON_2Br$.

4-Brom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), p-Brom-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2Br = C_6H_4Br\cdot N(:N)\cdot OH$ und seine Salze. *Bildung.* Die Salze entstehen:

Vgl. S. 426 bis 428.

Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) auf 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) in Gegenwart von Salpetersäure oder Schwefelsäure (GRIESS, *Soc.* **20**, 66; *J.* **1866**, 451; KÖRNER, *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 334; CAMERON, *Am.* **20**, 236, 244). Beim Behandeln von salzsaurem 4-Brom-anilin mit Amylnitrit in absol. Alkohol (HIRSCH, *B.* **30**, 1149) in Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff (HANTZSCH, *B.* **30**, 1154). Aus salzsaurem 4-Brom-anilin und Amylnitrit in Eisessig (HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3338). Durch Diazotieren des 4-Brom-anilins in alkoh. Lösung mit ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew. Amylnitrit in etwas mehr als der berechneten Menge $50^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure (HANTZSCH, *B.* **28**, 1748). Beim Behandeln von 5 g 4-Brom-anilin in 12 g $62^0/_0$iger Salpetersäure mit einer Lösung von 4 g Amylnitrit in 10 g absol. Alkohol (BAMBERGER, *B.* **28**, 235). Neben salzsaurem 4-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 434), beim Eintröpfeln von 22,5 Tln. Brom in ein Gemisch aus 20 Tln. Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) und 200 Tln. Salzsäure (D: 1,19) bei 0° (L. MICHAELIS, *B.* **26**, 2190; vgl. VAUBEL, *J. pr.* [2] **49**, 541). Aus Thionyl-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 449) durch Einw. von Thionylchlorid (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2552). Aus Thionyl-4-brom-phenylhydrazin durch Einw. von Brom in äther. Lösung (KLIE., *B.* **27**, 2552). Aus 4.4′-Dibrom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) durch Behandlung mit salpetersäurehaltigen nitrosen Gasen (GRIESS, *Soc.* **20**, 66, 67; *J.* **1866**, 451). Aus 4.4′-Dibrom-diazoaminobenzol durch Einw. von Brom in äther. Lösung (GRIESS, *Soc.* **20**, 67; *J.* **1866**, 452).

Physikalische Eigenschaften. Elektrolytische Dissoziationskonstante k des 4-Brom-benzoldiazoniumhydroxyds bei 0°: $1,49 \times 10^{-4}$ (ENGLER, HANTZSCH, *B.* **33**, 2148, 2152).

Übergang in Normaldiazotat. 4-Brom-benzoldiazoniumsalz wird durch konz. Kalilauge unterhalb 0° in Kalium-[4-brom-benzolnormaldiazotat] übergeführt (BAMBERGER, *B.* **29**, 469).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 472.

4-Brom-benzoldiazoniumsalze. Saures Fluorid. Vgl. darüber HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2060. — Chloride: $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl$. Weiße Blättchen (HANTZSCH, *B.* **30**, 1154; **31**, 2055, 2056). Hygroskopisch (HIRSCH, *B.* **30**, 1149). Nicht explosiv (HA., *B.* **33**, 2185). Reagiert neutral (HA., *B.* **30**, 1154). Ist beim Stehen in wäßr. Lösung bei 25° beständig (HA., *B.* **33**, 2531). Wandelt sich nicht in 4-Chlor-benzoldiazoniumbromid um (HA., *B.* **30**, 2338). — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl + C_2H_4O_2$. *B.* Durch Lösen von 1 g des Chlorids $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl$ in reichlich 1 g wasserfreiem Eisessig und Fällen durch Benzol (HANTZSCH, *B.* **31**, 2055, 2056). Weiße Nadeln. Verliert die Essigsäure schon durch Wasser, Alkohol oder Äther. — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl + 2C_6H_5 \cdot OH$. *B.* Man löst 1 g des Chlorids $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl$ in einer Mischung von 2,5 g Phenol und 5 g Benzol unter Umrühren und fällt mit Petroläther (HANTZSCH, *B.* **31**, 2054). Gelbe Nadeln. F: 83—85° (Zers.); unlöslich in Benzol; wird durch Wasser und Äther in seine Komponenten zerlegt. — $3C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl + HCl$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem 4-Brom-anilin mit Amylnitrit in absol. Alkohol bei Gegenwart von überschüssigem Chlorwasserstoff (HANTZSCH, *B.* **30**, 1154). Aus dem Chlorid $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl$ durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung und Fällen mit Äther (HA.). Nadeln. Geht durch öfteres Lösen in Alkohol und Fällen mit gewöhnlichem Äther in das Chlorid $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Cl$ über. — Bromide: $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Br$. *B.* s. o. Entsteht auch aus 4-Brom-benzoldiazoniumsulfat und Bariumbromid (GRIESS, *Soc.* **20**, 67; *J.* **1866**, 452). Gelbliche Blätter (aus Alkohol + Äther) (HANTZSCH, *B.* **28**, 1748; **33**, 2185). Explodiert durch Stoß oder heftiges Reiben (HA., *B.* **33**, 2185) oder beim Erhitzen (GRIESS). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (GRIESS). Die wäßr. Lösung ist farblos (HA., *B.* **33**, 2184). Ist in Lösung beständig (HA., *B.* **28**, 1748). Elektrische Leitfähigkeit: HA., *B.* **28**, 1739. Reagiert neutral (HA., *B.* **28**, 1126 Anm. 2; **31**, 2056). — $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Br + C_2H_4O_2$. Weiße Nadeln. Zersetzt sich bei 85—90°; verliert leicht die Essigsäure (HANTZSCH, *B.* **31**, 2056). — Tribromid, Perbromid $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Br_3$. *B.* Aus Thionyl-4-brom-phenylhydrazin durch Einw. von Brom in äther. Lösung (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2552). Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Bromids, Sulfats oder Nitrats mit überschüssigem Bromwasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 68; *J.* **1866**, 452). Orangefarbene Prismen (aus Alkohol) (GRIESS; KLIE.), gelbrote Nadeln (aus Aceton + Äther) (MICHAELIS, *B.* **26**, 2191). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Äther; explodiert schwach beim Erhitzen; gibt beim Erhitzen für sich oder mit Soda oder beim Kochen mit Alkohol 1.4-Dibrom-benzol (GRIESS). — Jodid. *B.* Durch Fällen einer konz. Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit konz. Jodkaliumlösung im Kältegemisch (HANTZSCH, *B.* **33**, 2184, 2185). Beim Versetzen einer wäßrig-methylalkoholischen Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumsalz mit einer ebensolchen Lösung von Lithiumjodid bei —60° (EULER, HANTZSCH, *B.* **34**, 4168, 4169). Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur orangefarben, sehr zersetzlich und explosiv, bei —60° citronengelb und weniger explosiv (HA., *B.* **33**, 2185; EU., HA.). Die wäßr. Lösung ist farblos (HA., *B.* **33**, 2181). — Chloridbromidjodid $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot ClBrI$. *B.* Aus 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid durch Bromjod oder aus dem entsprechenden Bromid durch Chlorjod in alkoh. Lösung (HANTZSCH, *B.* **28**, 2761). Goldgelbe Nadeln. F: 111—112°; relativ beständig (HANTZSCH, *B.* **28**, 2761). — Dibromidjodid $C_6H_4Br \cdot N_2 \cdot Br_2I$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-

diazoniumbromid durch Einw. von Bromjod oder auch von Jod (HANTZSCH, *B.* **28**, 2761). Durch Erwärmen von 4-Brom-benzoldiazoniumbromiddijodid (s. u.) mit Eisessig oder Alkohol (HA.). Braungelbe Nadeln. F: 106—107° (Zers.). — Bromiddijodid $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot BrI_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzoldiazoniumbromid und Jod in alkoh. Lösung bei ca. —15° (HANTZSCH, *B.* **28**, 2761). Braunrote Blättchen. Schmilzt gegen 79°; verfärbt sich beim Stehen an der Luft und liefert *4-Brom-1-jod-benzol.* — Sulfat $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Farblose Prismen. Sehr hygroskopisch (FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1176). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther; kann aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiert werden; explodiert beim Erhitzen (GRIESS, *Soc.* **20**, 67; *J.* **1866**, 452). — Nitrat $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße Tafeln (aus Alkohol + Äther) (GRIESS, *Soc.* **20**, 66; *J.* **1866**, 451). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (GRIESS); leicht löslich in Eisessig (HANTZSCH, *B.* **31**, 2056). Explodiert weniger heftig durch Erhitzen oder Stoß als Benzoldiazoniumnitrat (GRIESS). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, *B.* **28**, 1739; DAVIDSON, HANTZSCH, *B.* **31**, 1629 Anm. — Rhodanid. *B.* Beim Hinzufügen einer 0° kalten absolutalkoholischen Lösung von Kaliumrhodanid zu einer im Kältegemisch gekühlten, absolutalkoholischen Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid (HIRSCH, *B.* **31**, 1259). Ist in festem Zustand dunkelgelb gefärbt, in wäßr. Lösung farblos (HANTZSCH, *B.* **33**, 2181, 2185, 2188). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; äußerst hygroskopisch; zersetzt sich schnell an der Luft (HIRSCH). Lagert sich in absol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, besonders schnell bei Zusatz eines Tropfens konz. Salzsäure in 1-Rhodan-benzol-diazoniumbromid-(4) (Syst. No. 2199) um (HIRSCH). — Benzolthiosulfonat $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 409; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269, 271). Schwefelgelbe Krystalle; zersetzt sich bei 99—100° (T., E.; D., H.); zersetzt sich allmählich unter Bildung von Schwefel und 4-Brom-benzol-diazophenylsulfon-(1) (S. 45) (D., H.). — $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot Br + 2CuBr$. Ist nach HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2544 als feste Lösung von farbiger Syndiazoform in farbloser Diazoniumform aufzufassen. *B.* Aus dem 4-Brom-benzoldiazoniumbromid und einer Lösung von Kupferbromür in der gerade hinreichenden Menge Bromwasserstoffsäure unter Kühlung (HANTZSCH, *B.* **28**, 1752; vgl. HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2544). Dunkelrot gefärbt (HA.). — $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot CN + AgCN$ [1]). *B.* Durch ca. 1-stdg. Schütteln einer Lösung von 2 g 4-Brom-benzoldiazoniumbromid in 25 g absol. Alkohol mit überschüssigem Silbercyanid bei etwa 0°; man filtriert und versetzt mit absol. Äther (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2547). Farbloses Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser; reagiert neutral; explodiert bei 119—120°; wird durch Essigsäure unter Abscheidung von Silbercyanid, von Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung zersetzt; reagiert intensiv mit Azofarbstoffkomponenten. — Chloroaurat $C_6H_4Br\cdot N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 69; *J.* **1866**, 452). — Chloroplatinat $2C_6H_4Br\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in neutralen Solvenzien (GRIESS, *Soc.* **20**, 69; *J.* **1866**, 452). Beim Erhitzen, zweckmäßig im Gemisch mit Soda, bildet sich 4-Chlor-1-brombenzol (GRIESS, *Soc.* **20**, 74; *Z.* **1866**, 201; *J.* **1866**, 454, 455 Anm.). — Bromoplatinat $2C_6H_4Br\cdot N_2\cdot Br + PtBr_4$. Rubinrote Krystalle. Beim Erhitzen, zweckmäßig im Gemisch mit Soda, bildet sich 1.4-Dibrom-benzol (GRIESS, *Soc.* **20**, 74; *J.* **1866**, 454).

4-Brom-benzol-normaldiazohydroxyd-(1), p-Brom-benzolnormaldiazohydroxyd, 4-Brom-benzol-syn-diazohydroxyd-(1) $C_6H_5ON_2Br = \begin{matrix} C_6H_4Br\cdot N \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Kalium-[4-brom-benzolnormaldiazotat] erhält man, wenn man eine Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid, dargestellt durch Lösen von 20 g 4-Brom-anilin in 11 g 37%iger Salzsäure und 50 ccm Wasser, Versetzen mit weiteren 17 g Salzsäure und Eisstückchen und Behandeln mit 8,8 g Natriumnitrit, in 500 g 60%ige Kalilauge unterhalb 0° einträgt, die Kältemischung entfernt, nach 5—10 Minuten das ausgeschiedene Salz absaugt und mit Äther wäscht (BAMBERGER, *B.* **29**, 469). Das Kaliumsalz entsteht auch beim Eintragen einer 20—25%igen 4-Brom-benzol diazoniumsalz-Lösung in die 40-fache Gewichtsmenge 50%iger Kalilauge (SCHRAUBE, zit. bei HANTZSCH, *B.* **30**, 341, 346). Das Silbersalz wird durch Versetzen einer wäßr. Lösung von 5 g 4-Brom-benzoldiazoniumnitrat mit 3,45 g Silbernitrat und 405 ccm $n/_{10}$-Sodalösung unter Rühren und Eiskühlung erhalten (BAMBERGER, *B.* **28**, 235). 4-Brom-benzolnormaldiazotat entsteht auch durch Einw. wäßr. Alkalien auf N-Nitroso-4-brom-acetanilid (Bd. XII, S. 650) (HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 242).

Übergang in Isodiazotat. Kalium-[4-brom-benzolnormaldiazotat] isomerisiert sich zu Kalium-[4-brom-benzolisodiazotat] unter denselben Bedingungen wie 4-Chlor-benzol-normaldiazotat (S. 464) zu 4-Chlor-benzol-isodiazotat (S. 464); das aus 65%iger Kalilauge abgeschiedene Normalsalz läßt sich in der Lauge 1/2 Stde. ohne merkbare Isomerisation auf dem Wasser-

[1]) 4-Brom-benzol-diazocyanid-(1) $C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 43.

Vgl. S. 426 bis 428.

bade erwärmen (BAMBERGER, *B.* **29**, 449 Anm., 469 Anm., 470; vgl. HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 54).

Weiteres über chemisches Verhalten siehe unten.

p-Brom-benzolnormaldiazotate. Kaliumsalz. Fast farblose Krystalle (BAMBERGER, *B.* **29**, 470). — Silbersalz. Schwach gelbgefärbter Niederschlag (BAM., *B.* **28**, 235).

4-Brom-benzol-isodiazohydroxyd-(1), p-Brom-benzolisodiazohydroxyd, 4-Brom-benzol-anti-diazohydroxyd-(1) $C_6H_5ON_2Br$ = $C_6H_4Br\cdot N$ / $\overset{\|}{N}\cdot OH$ und seine Salze. *Bildung.* Kalium-[4-brom-benzolisodiazotat] erhält man, wenn man 20 g 4-Brom-anilin in 11 g 36%iger Salzsäure und 50 ccm Wasser löst, 17 g Salzsäure hinzufügt, mit 8,8 g Natriumnitrit unter Eiskühlung diazotiert, die so hergestellte Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid ohne Kühlung in 500 g 60%ige Kalilauge einträgt, etwa 30 ccm Wasser hinzufügt, auf 30—40° erwärmt und die filtrierte Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt (BAMBERGER, *B.* **28**, 830; **30**, 216 Anm. 4). Das Kaliumsalz entsteht auch beim Erhitzen von 10 Tln. einer 25%igen Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit 70 Tln. 50%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662).

Physikalische Eigenschaften. Das freie 4-Brom-benzolisodiazohydroxyd, durch Essigsäure aus der eiskalten Lösung des Kalium-[4-brom-benzolisodiazotats] fällbar, ist ein weißer krystallinischer Niederschlag (BAMBERGER, *B.* **28**, 406; **29**, 1385 Anm. 3). Bildet bei der Einw. der verdünntesten Lösungen von Alkalien, Carbonaten und Ammoniak momentan die 4-Brom-benzolisodiazotate zurück (BAM., *B.* **29**, 449).

Chemisches Verhalten siehe unten.

p-Brom-benzolisodiazotate. Kaliumsalz $KC_6H_4ON_2Br$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol durch Äther) (BAMBERGER, *B.* **30**, 216 Anm. 4). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1711. Die wäßr. Lösung reagiert in reinem Zustand neutral und bleibt bei Zusatz von 1 Äquivalent Mineralsäure — sie enthält dann 4-Brom-phenylnitrosamin — neutral (HANTZSCH, SCHÜ., ENG.; vgl. HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2964, 2967, 2978). Verharzt bei längerem Aufbewahren an der Luft (HANTZSCH, *B.* **36**, 3100 Anm. 2). — Silbersalz $AgC_6H_4ON_2Br$. *B.* Durch Fällen einer Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat (BAM., *B.* **28**, 232; EULER, *B.* **36**, 2507). Weiße Nadeln (aus verd. Ammoniak) (BAM.; EU.).

4-Brom-phenylnitrosamin $C_6H_5ON_2Br = C_6H_4Br\cdot NH\cdot NO$. Vgl. hierzu HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1711; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2978.

Chemisches Verhalten des 4-Brom-1-diazo-benzols.

Verhalten der festen 4-Brom-benzoldiazoniumsalze beim Erhitzen s. bei den einzelnen Salzen. Durch Oxydation von Kalium-[4-brom-benzolisodiazotat] mit etwas mehr als der berechneten Menge Ferricyankalium in alkal. Lösung wird 4-Brom-phenylnitramin (4-Brom-diazobenzolsäure; Syst. No. 2219) erhalten (BAMBERGER, *B.* **28**, 830). 4-Brom-benzolnormaldiazotat wird unter gleichen Bedingungen ebenfalls zu 4-Brom-phenylnitramin oxydiert (HANTZSCH, *B.* **32**, 1720). Beim Eintragen einer Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid in ammoniakalische Kupferoxydullösung entsteht 4.4'-Dibrom-azobenzol (S. 42) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 130). Durch Reduktion von Kalium-[4-brom-benzolisodiazotat] mit 4%igem Natriumamalgam in Natronlauge unter Eiskühlung entsteht 4-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 434) (BAM., *B.* **30**, 216); in gleicher Weise reagiert Kalium-[4-brom-benzolnormaldiazotat] (HANTZSCH, *B.* **30**, 340; **32**, 1719). Bei der Einw. von alkal. Zinnoxydullösung auf eine 4-Brom-benzolnormaldiazotat-Lösung im Kältegemisch entsteht fast nur 4-Brom-phenylhydrazin; bei sofortigem Erwärmen der Lösung läßt sich Brombenzol nachweisen (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2067). Durch Behandeln von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung läßt sich 4-Brom-phenylhydrazin erhalten (L. MICHAELIS, *B.* **26**, 2191). Durch Kochen von 4-Brom-benzoldiazoniumsalzen mit Wasser wird 4-Brom-phenol (Bd. VI, S. 198) erhalten (GRIESS, *Soc.* **20**, 73; KÖRNER, *G.* **4**, 388; *J.* **1875**, 335; FITTIG, MAGER, *B.* **7**, 1176). Geschwindigkeit der Zersetzung des 4-Brom-benzoldiazoniumchlorids und -bromids in wäßr. Lösung bei verschiedenen Temperaturen: EULER, *A.* **325**, 298, 301, 303. Bei der Einw. von Kupferchlorür in Dimethylsulfidlösung auf 4-Brom-benzoldiazoniumbromid bei 0° entsteht vorwiegend 4-Chlor-1-brom-benzol und wenig 1.4-Dibrom-benzol; läßt man Kupferbromür in Dimethylsulfidlösung auf 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid bei 0° einwirken, so erhält man fast nur 1.4-Dibrom-benzol und ganz wenig 4-Chlor-1-brom-benzol (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2550). Jodwasserstoffsäure liefert in wäßr. Lösung mit 4-Brom-benzoldiazoniumnitrat 4-Brom-1-jod-benzol (Bd. V, S. 223) (GRIESS, *Z.* **1866**, 202; *J.* **1866**, 452). 4-Brom-1-jod-benzol entsteht auch bei der Einw. von Jodkalium auf 4-Brom-benzoldiazoniumsulfat in verdünnt-wäßriger Lösung

(HANTZSCH, *B.* **33**, 2541). Beim Eintragen von Kupferpaste in eine eisgekühlte, mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumsulfat bildet sich 4-Brom-benzolsulfinsäure-(1) (Bd. XI, S. 7) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1142). Beim Eingießen einer 4-Brombenzoldiazoniumsalz-Lösung in eine eiskalte, viel Kaliumcarbonat enthaltende Lösung von neutralem Kaliumsulfit erhält man das Kaliumsalz der 4-Brom-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) (S. 45) (HANTZSCH, *B.* **27**, 3530). Bei der Einw. einer aus Cuprocuprisulfit und Kaliumnitrit frisch bereiteten Kaliumcupronitritlösung auf 4-Brom-benzoldiazoniumsulfat entsteht 4-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 248) (HANTZSCH, BLA., *B.* **33**, 2553; vgl. SANDMEYER, *B.* **20**, 1496). Bei allmählichem Versetzen einer konzentrierten. sauren 4-Brom-benzoldiazoniumsalz-Lösung mit 8%iger Natronlauge bei 0° bildet sich die Verbindung $C_{12}H_8ON_4Br_2$ oder $C_6H_3N_2Br$ (s. u.) (BAM., *B.* **29**, 469; vgl. BAM., *B.* **53** [1920], 2316). Einw. von konz. Kalilauge auf 4-Brom-benzoldiazoniumsalz s. S. 470. Einw. von Soda in der Hitze auf feste 4-Brom-benzoldiazoniumsalze s. bei den einzelnen Salzen. Mit Ammoniak reagiert festes 4-Brom-benzolisodiazohydroxyd explosionsartig (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2978). Bei der Einw. von Ammoniak auf 4-Brom-benzoldiazoniumperbromid wird 4-Brom-1-azido-benzol (Bd. V, S. 277) erhalten (GRIESS, *Soc.* **20**, 71; *J.* **1866**, 453; L. MI., *B.* **26**, 2191). Durch Einw. einer wäßr. Lösung von hydroxylamindisulfonsaurem Kalium (1:40) auf 4-Brombenzoldiazoniumchlorid entsteht ebenfalls 4-Brom-1-azido-benzol (RUPE, von MAJEWSKI, *B.* **33**, 3408, 3409).

Bei der Einw. von Methyljodid auf Silber-[4-brom-benzolisodiazotat] in Äther bei 0° unter Lichtabschluß entsteht 4-Brom-benzol-diazomethyläther-(1) (S. 474) neben geringen Mengen 4-Brom-1-jod-benzol (BAMBERGER, *B.* **28**, 233; vgl. EULER, *B.* **36**, 2507). 4-Brom-benzolisodiazohydroxyd liefert beim Eintragen in heißes Benzol 4-Brom-diphenyl (Bd. V, S. 580) (BAM., *B.* **28**, 406). Beim Erwärmen von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit überschüssigem absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbade entsteht hauptsächlich 4-Brom-anisol (Bd. VI, S. 199) und wenig Brombenzol (HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3340). Auch das 4-Brom-benzoldiazoniumsulfat liefert beim Kochen mit Methylalkohol 4-Brom-anisol; das 4-Brom-benzoldiazoniumnitrat gibt daneben noch 4-Brom-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 243) (CAMERON, *Am.* **20**, 244, 245, 249, 250). Erwärmt man 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit überschüssigem absolutem Äthylalkohol auf dem Wasserbade, so erhält man Brombenzol neben harzigen Produkten (HANTZSCH, JO., *B.* **34**, 3341). Geschwindigkeit der Zersetzung des 4-Brom-benzoldiazoniumchlorids und -bromids in 75-volumprozentigem Alkohol in Gegenwart von freier Mineralsäure bei 30°: EULER, *A.* **325**, 296, 297. Die Zersetzung des 4-Brom-benzoldiazoniumperbromids mit Alkohol führt zur Bildung von 1.4-Dibrom-benzol (GRIESS, *Soc.* **20**, 74; *J.* **1866**, 454; KÖRNER, *G.* **4**, 334; *J.* **1875**, 304). 4-Brombenzoldiazoniumsulfat und -nitrat liefern beim Kochen mit Äthylalkohol nur Brombenzol (CAM., *Am.* **20**, 244, 249; vgl. GRIESS, *Soc.* **20**, 73). Geschwindigkeit der Kupplung von 4-Brombenzolnormaldiazotat und 4-Brom-benzolisodiazotat mit α-Naphthol und mit β-Naphthol: EULER, *B.* **36**, 2504; vgl. HANTZSCH, *B.* **36**, 3101 Anm. 2. Durch Eingießen einer auf —10° abgekühlten Kaliumcyanidlösung in eine auf —10° abgekühlte, mit Alkohol versetzte saure Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid entsteht 4-Brom-benzol-syn-diazocyanid-(1) (S. 43) (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2538); trägt man dagegen eine Lösung von 4-Brombenzoldiazoniumchlorid in eine Lösung von überschüssigem Kaliumcyanid ein und läßt den ausfallenden Niederschlag noch 20—30 Minuten bei Zimmertemperatur mit der Flüssigkeit stehen, so erhält man [4-Brom-benzolazo]-iminoacetonitril (S. 43) (HANTZSCH, *B.* **31**, 637; vgl. GABRIEL, *B.* **12**, 1638). Erhitzt man eine Suspension von 4-Brom-benzoldiazoniumperbromid in Eisessig auf 80—100°, so entsteht quantitativ 1.4-Dibrom-benzol (CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 869). Durch Zusatz von Thioessigsäure zu einer Lösung des 4-Brom-benzoldiazoniumchlorids entsteht 4-Brom-benzol-diazothioacetat (S. 494) (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 260). 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid liefert mit Kaliumrhodanid in absolut-alkoholischer Lösung im Kältegemisch 4-Brom-benzoldiazoniumrhodanid, bei gewöhnlicher Temperatur 1-Rhodan-benzol-diazoniumbromid-(4) (Syst. No. 2199) (HIRSCH, *B.* **31**, 1259). Durch Einw. von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid auf xanthogensaures Kalium, Zersetzung des krystallinischen Reaktionsproduktes durch Zusatz von heißem Wasser und Verseifung des entstandenen öligen Xanthogensäure-[4-brom-phenyl]-esters mit alkoh. Kali erhält man 4-Brom-thiophenol (Bd. VI, S. 330) (FRIEDMANN, *B. Ph. P.* **4**, 498).

Verbindung $C_{12}H_8ON_4Br_2$ oder $C_6H_3N_2Br$, „p-Bromdiazobenzolanhydrid". Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316. — *B.* Bei allmählichem Versetzen einer konzentrierten sauren Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid mit 8%iger Natronlauge bei 0° (BAMBERGER, *B.* **29**, 469). Bei der Einw. von Essigsäure oder Salzsäure auf eine konzentrierte wäßrige Lösung von Kalium-[4-brom-benzolnormaldiazotat] bei 0° (B., *B.* **29**, 470). — Gelb. Krystallinisch. Höchst explosiv. — Beim Versetzen mit äther. Jodlösung entsteht 4-Brom-1-jod-benzol. Liefert mit überschüssiger Salzsäure oder Essigsäure das entsprechende 4-Brom-benzoldiazoniumsalz. Bei der Einw.

kochender Mineralsäuren läßt sich nur 4-Brom-phenol nachweisen. Reagiert mit Benzol schon in der Kälte unter Bildung von 4-Brom-diphenyl (Bd. V, S. 580).

Verbindung $C_{13}H_9O_4N_4Br$, vielleicht [4-Brom-benzolazo]-phenyldinitromethan $C_6H_4Br \cdot N:N \cdot C(NO_2)_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537; P., GIOVETTI, *G.* **39** II, 547. — *B.* Aus dem gelben Kaliumsalz des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 343, 344) und 4-Brom-benzoldiazoniumacetat in wäßr. Lösung bei 0° (P., *G.* **39** I, 560). — Goldgelbes Pulver. F: 98° (Zers.); leicht löslich in der Kälte in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe (P., *G.* **39** I, 561). — Lagert sich beim Stehen im Exsiccator oder beim Lösen in kaltem absolutem Alkohol in geringer Menge in [α-Nitro-benzal]-4-brom-2-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 488) um (P., *G.* **39** I, 566; vgl. P., *G.* **39** II, 544). Liefert in wasserfreiem Benzol α-Nitroso-β-nitro-β-benzoyl-4-brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 450); geht dagegen in feuchtem Benzol, Äther oder Chloroform unter intermediärer Bildung des α-Nitroso-β-nitro-β-benzoyl-4-brom-phenylhydrazins in Benzoyl-[4-brom-phenyl]-diimid (S. 42) über (P., *G.* **39** I, 564, 567).

4-Brom-benzol-diazomethyläther-(1) $C_7H_7ON_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Silber-[4-brom-benzolisodiazotat] in Äther bei 0° unter Lichtabschluß, neben geringen Mengen 4-Brom-1-jod-benzol (BAMBERGER, *B.* **28**, 233; vgl. EULER, *B.* **36**, 2507). Beim Behandeln einer Lösung von 4-Brom-phenylisonitrosohydroxylamin-methyläther (Syst. No. 2219) in Äther mit Aluminiumamalgam unter Kühlung (BAMBERGER, *B.* **31**, 588). — Penetrant riechendes Öl (B., *B.* **28**, 233; **31**, 588). Explodiert beim Erhitzen (B., *B.* **28**, 233). Beim Destillieren einer äther. Lösung des 4-Brom-benzol-diazomethyläthers-(1) mit Wasserdampf geht 4-Brom-anilin über (HANTZSCH, *B.* **36**, 3100). Beim Durchsaugen von Luft durch eine wäßrig-alkoholische Lösung des Äthers zeigt der übergerissene Dampf Nitritreaktion; die Lösung enthält 4-Brom-anilin (H., *B.* **36**, 3100). Beim Verseifen einer äther. Lösung des Äthers mit konzentrierter wäßriger Kalilauge oder äther. Kaliumäthylatlösung bei —5° entsteht Kalium-[4-brom-benzolisodiazotat] (H., WECHSLER, *A.* **325**, 245; vgl. H., VOCK, *B.* **36**, 2069; H., *B.* **36**, 3101, 4364; ANGELI, *B.* **62** [1929], 1928). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung wird 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid gefällt (HANTZSCH, *B.* **36**, 3099 Anm.). Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht unter Stickstoffentwicklung 4-Brom-phenol (B., *B.* **28**, 233). Bei der Einw. von 4-Brom-anilin in Benzol bei Zimmertemperatur entsteht 4.4'-Dibrom-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (B., *B.* **28**, 233).

4-Brom-benzol-[diazo-(4-nitro-phenyl)-äther]-(1) $C_{12}H_8O_3N_3Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534. — *B.* Beim Hinzufügen einer neutralen 4-Brom-benzoldiazoniumsalz-Lösung zu einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-phenol in Gegenwart von Natriumacetat unterhalb 0° (D., H., *B.* **41**, 4027). — Ziegelrote Kryställchen. Schmilzt unscharf bei 75—80°; zersetzt sich mit allen Lösungsmitteln unter Stickstoffentwicklung (D., H.). — Liefert bei kurzem Erhitzen auf 80° 4'-Brom-5-nitro-2-oxy-azobenzol (S. 94) (D., H.). Wird von verd. Salzsäure in 4-Nitro-phenol und 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid gespalten (D., H.). Bei der Einw. von Natriumäthylat tritt selbst bei —15° Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein (D., H.). Reagiert mit Naphthol und Naphthylamin unter Bildung der entsprechenden Azofarbstoffe unter Regenerierung von 4-Nitro-phenol (D., H.).

4-Brom-benzoldiazoäther der Enolform des Acetyldibenzoylmethans $C_{23}H_{17}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (so formuliert auf Grund der Arbeiten von DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534 und einer Privatmitteilung von DIMROTH). *B.* Bei der Einw. einer neutralen Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid auf eine alkoh. Lösung der Enolform des Acetyldibenzoylmethans (Bd. VII, S. 872) in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (D., H., *B.* **40**, 4462, 4463). — Bernsteinfarbige Krystalle (aus Äther durch Petroläther). F: 113° (D., H., *B.* **40**, 4463). — Liefert beim Erhitzen in Toluoldampf oder mit Äther im geschlossenen Rohr bei 110° α.γ-Dioxo-β-[acetyl-(4-brom-phenyl)-hydrazono]-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 442) (D., H., *B.* **40**, 4463). Durch Einw. von Natriumäthylatlösung entsteht schon bei 0° α.γ-Dioxo-β-[4-brom-phenylhydrazono]-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 438) (D., H., *B.* **40**, 4463).

4-Brom-benzoldiazoäther der Enolform des Tribenzoylmethans $C_{28}H_{19}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot C_6H_5)_2$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534. — *B.* Bei der Einw. einer Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid auf eine wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der Enolform des Tribenzoylmethans (Bd. VII, S. 877) in Gegenwart von Natriumacetat bei 0° (D., H., *B.* **40**, 4464). — Gelbe Kryställchen (aus Äther-Ligroin). Schmilzt bei raschem Er-

hitzen bei ca. 130—135° (D., H., *B.* **40**, 4464; **41**, 4027). Geht schon unterhalb des Schmelzpunktes zunächst in das (nicht isolierte) ms-[4-Brom-benzolazo]-tribenzoylmethan und dann in α.γ-Dioxo-β-[benzoyl-(4-brom-phenyl)-hydrazono]-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 443) über (D., H., *B.* **41**, 4024). Bei längerer Einw. von äther. Salzsäure entstehen, neben 4-Brombenzoldiazoniumchlorid und Tribenzoylmethan, in überwiegender Menge Benzoylchlorid und α.γ-Dioxo-β-[4-brom-phenylhydrazono]-α.γ-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 438) (D., H., *B.* **41**, 4024). Wird beim Stehen mit Natriumäthylatlösung in der Kälte in Benzoesäureäthylester und α.γ-Dioxo-β-[4-brom-phenylhydrazono]-α.γ-diphenyl-propan übergeführt (D., H., *B.* **41**, 4024).

4-Brom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 43.

4-Brom-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_2N_2BrS = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 45.

4-Brom-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_3N_2BrS = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 45.

4-Chlor-2-brom- oder 2-Chlor-4-brom-benzol-diazoniumbromid-(1) oder Gemisch beider $C_6H_3N_2ClBr_2 = C_6H_3ClBr\cdot N(:N)\cdot Br$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumchlorid in der Kälte; man fällt mit absol. Äther (Hantzsch, *B.* **30**, 2343; vgl. H., Smythe, *B.* **33**, 513). — Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol (H.).

2.4-Dibrom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(:N)\cdot OH$ **und seine Salze.** *B.* Die Salze entstehen: Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsentrioxyd) in eine wäßrige, freie Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetersaurem 2.4-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 655) (Griess, *Soc.* **20**, 75; *J.* **1866**, 454). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische oder ätherische Lösung von 2.4-Dibrom-anilin und Diazotierung mit Amylnitrit bei etwa +5° (Hantzsch, *B.* **30**, 2342; Ha., Smythe, *B.* **33**, 510). Bei längerer Einw. von Brom auf eine äther. Lösung von Thionyl-2.4-dibrom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 450) (Klieeisen, *B.* **27**, 2553). Beim Versetzen des Natriumsalzes des Benzol-sulfonsäure-(1)-diazopiperidids-(4) (Syst. No. 3038) mit 6 Tln. Brom unter Kühlung (Wallach, *C.* **1899** II, 1050). — Elektrolytische Dissoziationskonstante k des 2.4-Dibrombenzoldiazoniumhydroxyds bei 0°: $1,36\times10^{-4}$ (Engler, Ha., *B.* **33**, 2148, 2154). — 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumchlorid lagert sich bei 2-tägigem Stehen in alkoh. Lösung in 4-Chlor-2-brom- oder 2-Chlor-4-brom-benzoldiazoniumbromid-(1) oder ein Gemisch beider (s. o.) um (Ha., *B.* **30**, 2343; Ha., Smythe, *B.* **33**, 510). Leitet man in die alkoh. Lösung des 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumchlorids Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein und läßt mehrere Stunden stehen, so erhält man 2.4-Dichlor-benzoldiazoniumbromid (Ha., *B.* **30**, 2343). Die Reduktion des Chlorids mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung führt zu 2.4-Dibromphenylhydrazin (Bd. XV, S. 450) (P. Meyer, *A.* **272**, 219). Beim Erhitzen des Nitrats mit Wasser entsteht m-Dibrombenzol (Wroblewski, *B.* **7**, 1061). Durch Eintropfen einer Lösung von 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumsalz in ein auf 135—145° erhitztes Gemisch von verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat entsteht 2.4-Dibrom-phenol (Bd. VI, S. 202) (Cain, Norman, *Soc.* **89**, 23). Die Einw. von Ammoniak auf das Perbromid liefert 2.4-Dibrom-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (Griess, *J. pr.* [1] **101**, 82, 85; *J.* **1866**, 454). Durch Behandlung des Perbromids mit Alkohol (Griess, *Soc.* **20**, 76; *J.* **1866**, 454; Wurster, *B.* **6**, 1490) oder mit Eisessig bei 80—100° (Chattaway, *Soc.* **95**, 869) oder mit Soda (Körner, *G.* **4**, 404; *J.* **1875**, 309) entsteht 1.2.4-Tribrom-benzol (Bd. V, S. 213). — Chloride: $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Aus dem wasserhaltigen Chlorid $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + H_2O$ (s. u.) durch Lösen in absol. Alkohol und Fällen mit Äther oder durch Entwässerung im Exsiccator (Ha., *B.* **30**, 2342; Ha., Sm.). Weiß. Reagiert neutral (Ha., Sm.). — $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + H_2O$. Farblose Nadeln (Ha., *B.* **30**, 2342). — Bromid. Gelb; in wäßriger Lösung farblos; wenig explosiv (Ha., *B.* **33**, 2184, 2185). — Tribromid, Perbromid $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Bildung aus Thionyl-2.4-dibromphenyl-hydrazin und aus Benzol-sulfonsäure-(1)-diazopiperidid-(4) s. o. Entsteht auch bei der Einw. von Bromwasser auf eine wäßr. Lösung des Nitrats (Griess, *Soc.* **20**, 76; *J.* **1866**, 454). Nadeln (aus Alkohol) (G.). — Jodid. *B.* Durch Fällen einer konz. Lösung des Chlorids mit konz. Kaliumjodidlösung im Kältegemisch (Ha., *B.* **33**, 2184, 2185). Aus dem Chlorid und Lithiumjodid in wäßrig-methylalkoholischer Lösung bei etwa —60° (Euler, Ha., *B.* **34**, 4168). Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur dunkelorange, sehr zersetzlich und explosiv, bei —60° goldgelb und beständiger (Ha., *B.* **33**, 2185; Eu., Ha.). — Nitrat $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße Prismen (aus Wasser oder Alkohol) (Griess, *Soc.* **20**, 75; *J.* **1866**, 454). — Chloroplatinat $2\,C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser (Griess, *Soc.* **20**, 76; *J.* **1866**, 454).

Vgl. S. 426 bis 428.

2.4-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 45.

2.4-Dibrom-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3N_2Br_2S = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 46.

2.5-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 46.

2.6-Dibrom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Durch Versetzen einer absolut-alkoholischen, mit der nötigen Menge Schwefelsäure angesäuerten Lösung von 2.6-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 659) mit überschüssigem Äthylnitrit (HEINICHEN, *A.* **253**, 280). Durch Einleiten von etwas überschüssigem Chlorwasserstoff in eine Eisessiglösung von 2.6-Dibrom-anilin und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Amylnitrit (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 511). Beim Versetzen von schwefelsaurem 2.6-Dibrom-anilin in Essigsäure mit Amylnitrit (ORTON, *Soc.* **83**, 812). — Das Chlorid lagert sich beim Stehen im Exsiccator, rascher in methylalkoholischer Lösung in das (nicht näher beschriebene) 6-Chlor-2-brom-benzoldiazoniumbromid um, und zwar verläuft diese Umlagerung viel schneller als die entsprechende des 2.4-Dibrombenzoldiazoniumchlorids (HA., SM.). Die wäßr. Lösung des Sulfats gibt bei der Belichtung 2.6-Dibrom-phenol (Bd. VI, S. 202) (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 51). Dieses entsteht auch beim Erhitzen des Sulfats mit Schwefelsäure (Kp: 150°) (HEI.). Läßt man das Sulfat mit Natriumacetat in wäßr. Lösung stehen, so bildet sich 3-Brom-2-diazo-phenol bezw. 3-Brom-o-chinon-diazid-(2) (S. 523) (O., *Chem. N.* **87**, 295; *Soc.* **83**, 812). — Chlorid. $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl$. Farblose Nadeln (HA., SMYTHE, *B.* **33**, 511). — Bromid. Dunkelgelb; in wäßr. Lösung farblos; ziemlich explosiv (HA., *B.* **33**, 2184, 2185). — Jodid. *B.* Beim Versetzen einer konz. Lösung des Chlorids mit konz. Kaliumjodidlösung im Kältegemisch (HA., *B.* **33**, 2184). Blutrot. Sehr zersetzlich (HA.). — Sulfat $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Essigsäure und Methylalkohol (O., *Soc.* **83**, 812), fast unlöslich in 99%igem Alkohol (HEI.). Explodiert nicht durch Schlag, verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech; färbt sich an der Luft gelbbraun (HEI.).

2.6-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 46.

3.4-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 47.

3.5-Dibrom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4ON_2Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + HCl + 4H_2O$ wird erhalten, wenn man eine alkoh. Lösung von 3.5-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 660) mit Chlorwasserstoff sättigt, abkühlt, Amylnitrit hinzufügt und mit Äther bei 0° fällt (HANTZSCH, *B.* **30**, 2347). — Chloride: $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Beim Fällen der alkoh. Lösung des Chlorids $3C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + HCl$ mit Äther (HA.). Weiß (HA.). — $3C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + HCl$. *B.* Beim Stehen des Chlorids $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + HCl + 4H_2O$ über Kali bis zur Gewichtskonstanz (HA.). — $C_6H_3Br_2\cdot N_2\cdot Cl + HCl + 4H_2O$. *B.* s. o. Krystalle (HA.).

3.5-Dibrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3Br_2 = C_6H_3Br_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 47.

4-Chlor-2.6-dibrom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_3ON_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form des Sulfats bekannt). *B.* Aus 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin (Bd. XII, S. 661) in Eisessig-Schwefelsäure durch Amylnitrit; man fällt mit Äther (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1562). — Das Sulfat gibt beim Erwärmen mit Alkohol 5-Chlor-1.3-dibrom-benzol (Bd. V, S. 212) (FURTLEY, *Soc.* **79**, 1300). — Sulfat. Krystalle (O., R.).

Über Chlordibrombenzoldiazoniumsalze, die 4-Chlor-2.6-dibrom-benzol-diazoniumhalogenid-(1) oder 6-Chlor-2.4-dibrom-benzol-diazoniumhalogenid-(1) oder Gemisch der Isomeren sind, s. S. 478 Zeile 10—18 v. o.

2.4.6-Tribrom-1-diazo-benzol $C_6H_3ON_2Br_3$.

2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_3ON_2Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen: Durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure [D: 1,35—1,4] und Arsentrioxyd) in ein Gemisch von 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663), Alkohol und Salpetersäure oder Schwefelsäure (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 102, 111). Durch Zusatz von Amylnitrit zu einer Mischung von 2.4.6-Tribrom-anilin mit Eisessig und 40%iger Fluorwasserstoffsäure (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2060). Durch Zusatz von Amylnitrit zu einer mit Chlorwasserstoff behandelten Lösung von 2.4.6-Tribrom-

anilin in absol. Äther (HA., B. 30, 1156, 2348; HA., SMYTHE, B. 33, 510) oder in Eisessig (HA., B. 30, 2348). Durch Zusatz von Amylnitrit zu einer Mischung von 2.4.6-Tribrom-anilin, der berechneten Menge Schwefelsäure und Eisessig (HA., JOCHEM, B. 34, 3339). Man gibt zu einer Mischung von 5 g 2.4.6-Tribrom-anilin mit 50 g Alkohol 10 g konz. Schwefelsäure, versetzt bei etwa 30° portionsweise mit 4 g Amylnitrit und fügt zur völligen Ausfällung Äther hinzu (HIRSCH, B. 31, 1263).

Übergang in Isodiazotat. Die 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalze werden durch konz. Kalilauge bei tiefer Temperatur in Kalium-[2.4.6-tribrom-benzolisodiazotat] übergeführt (HANTZSCH, POHL, B. 35, 2973; ORTON, Soc. 83, 806).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 478.

2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalze. Fluorid $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot F + HF + 2H_2O$. Zersetzt sich sehr bald bei gewöhnlicher Temperatur; leicht löslich in Wasser; zersetzt sich in wäßr. Lösung erst beim Kochen vollständig, wobei etwas 1.3.5-Tribrom-benzol entsteht (HANTZSCH, VOCK, B. 36, 2060). — Chloride: $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot Cl + HCl + 4H_2O$. Weiß. In Wasser und Alkohol leicht löslich (HA., B. 30, 1156). Ist in wäßr. Lösung relativ haltbar (HA., B. 30, 1156; HA., SMYTHE, B. 33, 511). — $3C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot Cl + HCl$. Beständiger als das Chlorid $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot Cl + HCl + 4H_2O$ (HA., B. 30, 2348). — Bromid $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot Br$. B. Beim Versetzen der wäßr. Lösung des Nitrats mit bromfreier Bromwasserstoffsäure (SILBERSTEIN, J. pr. [2] 27, 117; HA., B. 28, 683). Goldgelbe Tafeln. Reagiert neutral (HA., B. 28, 681). Ist im trocknen Zustand höchst explosiv (HA., B. 33, 2180, 2185). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (SI.). — $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot Br + 2C_6H_5\cdot OH$. B. Durch sukzessive Behandlung der Lösung des Bromids in einem Gemisch von Phenol und Benzol mit Ligroin und Benzol (HA., B. 31, 2055). Gelbe Nadeln. Sehr zersetzlich. — Tribromid, Perbromid. $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot Br_3$. B. Wird beim Versetzen der wäßr. Lösung des Nitrats mit Brom und Bromwasserstoffsäure in amorpher Form erhalten (SI., J. pr. [2] 27, 118). Krystallinisch erhält man das Perbromid, wenn man die wäßr. Lösung des Nitrats mit konz. bromfreier Bromwasserstoffsäure behandelt, vom Bromid abfiltriert und das Filtrat bis zur Krystallbildung erhitzt (SI.). Orangegelbe prismatische Nadeln. — Jodid. Dunkelrot. Zersetzt sich schon bei —10° unter Abgabe von Stickstoff (HA., B. 33, 2183. 2185). — Sulfat $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. B. s. oben. Läßt sich auch durch Versetzen einer wäßr. Lösung des Nitrats mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol und Äther erhalten (SI., J. pr. [2] 27, 111). Fast farblose Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen nach und nach unter schwachem Verpuffen; ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol (SI.). 100 ccm absol. Alkohol lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwas weniger als 0,2 g (ORTON, COATES, BURDETT, Soc. 91, 48). — Chromat. B. Aus dem Sulfat in wäßr. Lösung durch Kaliumchromat (CIUSA, R. A. L. [5] 15 II, 137; G. 37 I, 202). Hellgelbe Nadeln. Explodiert heftig beim Erhitzen oder bei Berührung mit rauchender Salpetersäure; löslich in Alkohol, unlöslich in anderen Solvenzien. — Nitrat $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiß. Färbt sich beim Aufbewahren gelb unter Umwandlung in 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol S. 523) (ORTON, Chem. N. 87, 15). Zersetzt sich rasch bei Gegenwart von Feuchtigkeit (SI., J. pr. [2] 27, 104). Ist durch Reiben kaum zur Explosion zu bringen (HA., B. 33, 2180). Explodiert beim Erhitzen auf 92—93° (ENGLER, HA., B. 33, 2155). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; ziemlich leicht löslich in Salzsäure (SI.). Entwickelt beim Kochen mit Wasser keinen Stickstoff (SI.). Elektrische Leitfähigkeit: DAVIDSON, HA., B. 31, 1628 Anm. — Rhodanid $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot S\cdot CN$. B. Aus 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat und 1 Mol.-Gew. Kaliumrhodanid in konz. Lösung bei niederer Temperatur (HIRSCH, B. 31, 1264). Rote Nadeln. Außerordentlich explosiv (HI.; HA., B. 33, 2185). — $2C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot I + CdI_2$. B. Beim Zusammenbringen berechneter Mengen von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumchlorid und Kaliumcadmiumjodid unterhalb 0° (HA., B. 30, 2353). Rot. Sehr zersetzlich. — $C_6H_2Br_3\cdot N_2\cdot I + CdI_2$. B. Beim Eintragen der Lösung von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumchlorid in überschüssiges Kaliumcadmiumjodid unter guter Kühlung (HA., B. 30, 2353). Dunkelroter Niederschlag, der rasch gelb wird.

2.4.6-Tribrom-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 2.4.6-Tribrom-benzol-anti-diazohydroxyd-(1) $C_6H_3ON_2Br_3 = \begin{matrix} C_6H_2Br_3\cdot N \\ \quad N\cdot OH \end{matrix}$ und sein Kaliumsalz. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht, wenn man eine Lösung von 1 g 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumnitrat in 20 ccm Wasser bei —5° zu einer Lösung von 25 g Ätzkali in 25 ccm Wasser fügt und dann unter Kühlung eine Lösung von 25 g Ätzkali in 20 ccm Wasser zusetzt (ORTON, Soc. 83, 806; vgl. HANTZSCH, POHL, B. 35, 2973); man erhält das freie Isodiazohydroxyd durch Zusatz von Essigsäure zur wäßr. Lösung des Kaliumsalzes bei 0° (HA., P., B. 35, 2973).

Physikalische Eigenschaften. Das Isodiazohydroxyd ist ein weißer, sehr unbeständiger Niederschlag (HA., P.).

Vgl. S. 426 bis 428.

Chemisches Verhalten s. u.

Kalium-[2.4.6-tribrom-benzolisodiazotat] $KC_6H_2ON_2Br_3$. Nadeln. Leicht löslich; zersetzt sich bei höherer Temperatur (HA., P.). Ist an der Luft und in wäßr. Lösung bei Abwesenheit von Kohlendioxyd ziemlich beständig (OR., *Soc.* **83**, 806). Ist in wäßr. Lösung auch in Gegenwart von überschüssigem Alkali beständig, selbst beim Erhitzen bis nahe zum Siedepunkt; verringert man den Alkaligehalt, so tritt Zersetzung ein (OR., *Soc.* **83**, 798).

Chemisches Verhalten des 2.4.6-Tribrom-1-diazo-benzols.

Bei Belichtung des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumbromids entsteht 1.2.3.5-Tetrabrombenzol (Bd. V, S. 214) (HANTZSCH, *B.* **28**, 683). Das 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumchlorid $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl + 4H_2O$ zersetzt sich in fester Form, langsamer in wäßriger, sehr schnell in alkoholischer Lösung, indem Brom und Chlor ihre Plätze tauschen; beim Waschen mit nicht gekühltem Äther geht das salzsaure Chlorid unter intermediärer Gelbfärbung in Chlordibrom-benzoldiazoniumchlorid über; löst man jedoch das Chlorid $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl + 4H_2O$ bei $+6^0$ in absol. Alkohol und fällt sofort mit wenig Äther, so erhält man Chlordibrom-benzoldiazoniumbromid; beide Umlagerungsprodukte liefern beim Kochen mit sehr verdünntem Alkohol 5-Chlor-1.3-dibrom-benzol (Bd. V, S. 212) (HANTZSCH, *B.* **30**, 2349, 2350, 2352). Durch 5—6-stündiges Stehenlassen der alkoh. Lösung des Chlorids $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl + 4H_2O$ bei 6—8° und nachfolgendes Erwärmen erhält man unter intermediärer Bildung von Dichlorbrom-benzoldiazoniumbromid 3.5-Dichlor-1-brom-benzol (Bd. V, S. 210); durch mehrstündiges Stehen einer unterhalb 0° mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung des Chlorids $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl + 4H_2O$ und darauffolgendes Erwärmen entsteht unter intermediärer Bildung von 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumchlorid 1.3.5-Trichlor-benzol (Bd. V, S. 204) (HA., *B.* **30**, 2351). Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf die Umlagerung des Chlorids $C_6H_2Br_3 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl + 4H_2O$: HA., SMYTHE, *B.* **33**, 506, 511. 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalz wird durch Zinnchlorür in stark saurer Lösung zu 2.4.6-Tribromphenylhydrazin (Bd. XV, S. 451) reduziert (NEUFELD, *A.* **248**, 96), in möglichst neutraler Lösung zu 1.3.5-Tribrom-benzol (Bd. V, S. 213) (HA., VOCK, *B.* **36**, 2065 Anm. 4). 2.4.6-Tribrom-benzolisodiazotat liefert beim Erwärmen mit alkal. Stannolösung oder mit Phenylhydrazin 1.3.5-Tribrom-benzol (HA., VOCK, *B.* **36**, 2065, 2067). Bei der Selbstzersetzung der 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalze schwacher Säuren in wäßr. Lösung entsteht hauptsächlich 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol (S. 523); so entsteht dieses beim Stehen der Lösung des Nitrats bezw. des Sulfats mit Natriumacetat, Natriumdicarbonat, Kaliumnitrit oder Kaliumcyanid (ORTON, *Chem. N.* **87**, 15; *Soc.* **83**, 796; **87**, 102; OR., REED, *Soc.* **91**, 1559 Anm.; vgl. HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2974; HA., *B.* **36**, 2072; **45** [1912], 3037; BAMBERGER, *B.* **45**, 2059). Nach SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 107 entstehen beim Erwärmen des 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrats mit Benzol 3.5-Dibrom-4-diazo-phenol (S. 531), 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol (Bd. V, S. 214) und Nitrobenzol. Beim Erhitzen einer wäßrigen Lösung des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfats unter Ausschluß von Luft auf 100° entstehen 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol, 1.3.5-Tribrom-benzol und ein amorphes braunes Produkt (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 45). Beim Erhitzen des Sulfats mit verd. Schwefelsäure und Natriumsulfat entsteht in kleiner Menge 2.4.6-Tribrom-phenol (CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 20, 24; OR., CO., BU., *Soc.* **91**, 37). Bei der Belichtung von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in verd. Schwefelsäure entsteht neben einem amorphen braunen Produkt 2.4.6-Tribrom-phenol; die Belichtung des Sulfats in konz. Schwefelsäure liefert lediglich 2.4.6-Tribrom-phenol (OR., CO., BU., *Soc.* **91**, 43, 44, 50). Erhitzt man das Sulfat in 50—63%iger Schwefelsäure auf 150°, so entsteht kein 2.4.6-Tribrom-phenol, sondern eine geringe Menge 1.3.5-Tribrom-benzol (OR., CO., BU., *Soc.* **91**, 45). Wird eine wäßr. Lösung von Kalium-[2.4.6-tribrom-benzolisodiazotat] mit Salpetersäure neutralisiert oder bei 0° mit Kohlendioxyd behandelt, so entsteht 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol (OR., *Soc.* **83**, 808; **87**, 101; vgl. HA., *B.* **35**, 2973). Dieses entsteht auch beim Zufügen von verd. Natronlauge zur wäßr. Lösung des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumnitrats unter Eiskühlung (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **39**, 4249). Einw. von konz. Kalilauge auf die Diazoniumsalze s. S. 477. Behandelt man 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumfluorid mit Kupferpaste, so entsteht 1.3.5-Tribrom-benzol; selbst bei Gegenwart von überschüssiger Flußsäure erhält man kein fluoriertes Benzol; fügt man salzsaure Kupferchlorürlösung zu 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumfluorid, so erhält man 2-Chlor-1.3.5-tribrom-benzol (Bd. V, S. 214) (HA., VOCK, *B.* **36**, 2061). Bei der Einw. von konz. Salzsäure auf 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumnitrat entstehen gelbe Krystalle, die beim Erwärmen mit Eisessig 2-Chlor-1.3.5-tribrom-benzol liefern (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 113; vgl. FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 1952). Die Einw. von Jodwasserstoff oder Kaliumjodid auf 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in wäßr. Lösung liefert 2.4.6-Tribrom-1-jod-benzol (Bd. V, S. 225) und etwas 1.3.5-Tribrom-benzol neben Jod (HA., *B.* **33**, 2540; vgl. SI., *J. pr.* [2] **27**, 119; JACKSON, CALVERT, *Am.* **18**, 304; MCCRAE, *Soc.* **73**, 692). 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalz liefert mit Natriumazid 2.4.6-Tribrom-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**,

Vgl. S. 426 bis 428.

1952). Bei der Einw. eines großen Überschusses von Kaliumnitrit auf 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in sehr verd. Lösung entsteht neben 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol in geringer Menge 2.4.6-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) (OR., *Soc.* **83**, 806). Mit Kaliumcupronitrit (erhalten aus Cuprocuprisulfit und Kaliumnitrit) liefert 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in wäßr. Lösung 2.4.6-Tribrom-1-nitro-benzol (HA., BLAGDEN, *B.* **33**, 2553).

Bei der Belichtung einer methylalkoholischen Lösung des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfats erhält man als Hauptprodukte 1.3.5-Tribrom-benzol und 2.4.6-Tribrom-anisol (Bd. VI, S. 205); daneben entstehen in geringen Mengen 2.4.6-Tribrom-phenol und 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol; erfolgt die Belichtung der Lösung in Gegenwart von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so wird als Hauptprodukt 1.3.5-Tribrom-benzol erhalten (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 47). Beim Kochen des Sulfats mit überschüssigem absolutem Methylalkohol entsteht nur 1.3.5-Tribrom-benzol (HANTZSCH, JOCHEM, *B.* **34**, 3342; OR., CO., BU., *Soc.* **91**, 47). Beim Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumbromid mit einem nicht zu erheblichen Überschuß an absol. Alkohol entsteht fast ausschließlich 1.3.5-Tribrom-benzol (HANTZSCH, *B.* **33**, 2538). Die $1^0/_0$ige Lösung des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfats in $90^0/_0$igem Alkohol zersetzt sich im Dunkeln innerhalb 24 Stunden zu $50^0/_0$, in der Hauptsache unter Bildung von 1.3.5-Tribrom-benzol; setzt man jedoch die Suspension des Sulfats in absol. Alkohol oder die Lösung des Sulfats in $90^0/_0$igem Alkohol dem Sonnenlicht aus, so werden 1.3.5-Tribrom-benzol und 2.4.6-Tribrom-phenetol (Bd. VI, S. 205) erhalten (OR., CO., BU., *Soc.* **91**, 48). Beim Erwärmen des Sulfats mit Alkohol erhält man 1.3.5-Tribrom-benzol (SI., *J. pr.* [2] **27**, 111; vgl. HA., *B.* **33**, 2538). Geschwindigkeit der Zersetzung des Sulfats durch sehr verdünnten Alkohol: HA., *B.* **35**, 1000. Bei der Belichtung einer Lösung von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in $90^0/_0$iger Ameisensäure entstehen 1.3.5-Tribrom-benzol und wenig 2.4.6-Tribrom-phenol (OR., CO., BU., *Soc.* **91**, 50). Beim Eintragen einer wäßrigen Kaliumcyanidlösung in eine stets schwach sauer gehaltene Lösung des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfats bei -10^0 in Gegenwart von Alkohol erhält man 2.4.6-Tribrom-benzol-syn-diazocyanid-(1) (S. 48) (HA., DANZIGER, *B.* **30**, 2543; CIUSA, *R. A. L.* [5] **15 II**, 137; *G.* **37 I**, 202). Beim Erhitzen einer Lösung von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumchlorid mit Kaliumkupfercyanürlösung entsteht 2.4.6-Tribrom-benzonitril (Bd. IX, S. 361) (SUDBOROUGH, *B.* **27**, 513), neben 2-Chlor-1.3.5-tribrom-benzol und 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) (WEGSCHEIDER, *M.* **18**, 217). Beim Belichten des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfats in Eisessig entsteht [2.4.6-Tribrom-phenyl]-acetat (Bd. VI, S. 205) (OR., CO., BU., *Soc.* **91**, 49, 50). Erhitzen des Sulfats oder des Nitrats mit Eisessig führt zu 1.3.5-Tribrom-benzol (SI., *J. pr.* [2] **27**, 106, 112). Beim Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumbromid (SI., *J. pr.* [2] **27**, 118) oder -perbromid (SI.; CHATTAWAY, *Soc.* **95**, 869) mit Eisessig erhält man 1.2.3.5-Tetrabrom-benzol (Bd. V, S. 214). Versetzt man eine Lösung von 1 g 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat in 10 ccm Wasser bei 0^0 mit einer Lösung von 1,1—1,3 g Kaliumrhodanid in 10 ccm Wasser und verrührt sofort mit Alkohol im Kältegemisch, so erhält man 1.3.5-Trirhodan-benzol-diazoniumrhodanid-(2) (S. 537) (HIRSCH, *B.* **31**, 1265).

2.4.6-Tribrom-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_2N_3Br_3 = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 48.

2.4.6-Tribrom-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_7O_2N_2Br_3S = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 48.

2.4.6-Tribrom-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2Br_3S = C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 48.

2.3.4.6-Tetrabrom-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_2ON_2Br_4 = C_6HBr_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Bei tropfenweisem Zugeben einer konz. Natriumnitritlösung zu einem auf -10^0 abgekühlten gut verriebenen Gemenge von 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin (Bd. XII, S. 668) und etwa der 10-fachen Gewichtsmenge $40^0/_0$iger rauchender Salzsäure unter Kühlung (CLAUS, WALLBAUM, *J. pr.* [2] **56**, 50). Beim Versetzen von schwefelsaurem 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin in Essigsäure mit Amylnitrit (ORTON, *Soc.* **83**, 810). — Bei der Einw. von Kaliumkupfercyanür auf das Chlorid entsteht 2.3.4.6-Tetrabrom-benzonitril (Bd. IX, S. 362) (CL., W.). Die wäßr. Lösung des Sulfats gibt bei Belichtung als Hauptprodukt 2.3.4.6-Tetrabrom-phenol (Bd. VI, S. 206) (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 51). Zersetzung von 2.3.4.6-Tetrabrom-benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumacetat: ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1572. — Sulfat $C_6HBr_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Nadeln. Leicht löslich in Essigsäure, Wasser und Methylalkohol (O.).

Pentabrombenzoldiazoniumhydroxyd $C_6HON_2Br_5 = C_6Br_5\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Bei der Einw. von Amylnitrit auf Pentabromanilin (Bd. XII, S. 669) in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure unter Zusatz

von Alkohol (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 520). Fügt man Amylnitrit zu einer mit Bromwasserstoff gesättigten ätherischen Lösung von Pentabromanilin, so bildet sich Pentabrombenzoldiazoniumperbromid (H., S.). Löst man 1 g Pentabromanilin in 40 ccm konz. Schwefelsäure, verdünnt mit 40 ccm Wasser, fügt eine Lösung von 2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Kochen, so scheidet die Lösung beim Erkalten Pentabrombenzoldiazoniumnitrat aus (JACOBSON, *A.* **367**, 345). — Beim Erhitzen des Sulfats mit Alkohol oder mit Wasser wird Pentabrombenzol (Bd. V, S. 215) erhalten (H., S.). Das Perbromid liefert beim langsamen Erhitzen sowie beim Kochen in Alkohol Hexabrombenzol (Bd. V, S. 215); beim Behandeln mit wäßr. Ammoniak entsteht neben etwas Hexabrombenzol als Hauptprodukt eine bei ca. 155° sich zersetzende Substanz (nicht ganz reines Pentabromazidobenzol) (H., S.). Leitet man in eine absolut-alkoholische Suspension des Chlorids Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein, läßt einige Tage stehen und erhitzt dann zum Kochen, so erhält man 2.4.6-Trichlor-1.3-dibrom-benzol (Bd. V, S. 213) (H., S.). — Chlorid. Gelblich. Wurde nicht in reinem Zustand erhalten (H., S.). — Tribromid, Perbromid $C_6Br_5\cdot N_2\cdot Br_3$. Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; verpufft gegen 170° (H., S.). — Nitrat $C_6Br_5\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße Blättchen. Läßt sich aus konz. Salpetersäure umkrystallisieren (J.). Fast unlöslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen (H., S.).

c) Jod-Derivate.

4 - Jod - benzol - diazoniumhydroxyd - (1), p - Jod - benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_2I = C_6H_4I\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Beim allmählichen Versetzen einer absolut-alkoholischen Lösung von salzsaurem 4-Jodanilin (Bd. XII, S. 670) mit Amylnitrit (HIRSCH, *B.* **30**, 1150). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäßr. Lösung von salpetersaurem 4-Jod-anilin (GRIESS, *Soc.* **20**, 78; *J.* **1866**, 456). — Durch Erhitzen des Chloroplatinats mit Soda wird 4-Chlor-1-jod-benzol (Bd. V, S. 221) gebildet (GR., *Z.* **1866**, 202; *J.* **1866**, 455 Anm.). Beim Kochen des Perbromids mit Alkohol entsteht 4-Brom-1-jod-benzol (Bd. V, S. 223) (GR., *Soc.* **20**, 78). Bei der Einw. von Ammoniak auf das Perbromid entsteht 4-Jod-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (GR., *Soc.* **20**, 78). — Chlorid $C_6H_4I\cdot N_2\cdot Cl$. Weiße Nadeln. 1 g löst sich in etwa 54 ccm absol. Alkohol (H.). — Tribromid, Perbromid $C_6H_4I\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Bromwasser auf die wäßr. Lösung eines 4-Jod-benzoldiazoniumsalzes (GR., *Soc.* **20**, 78). Citronengelbe Plättchen. — Dichloridjodid $C_6H_4I\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Bei der Einw. von Chlorjod auf eine salzsaure Lösung von 4-Jod-benzoldiazoniumchlorid (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). F: 114° (Zers.). — Sulfat $C_6H_4I\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Schmale Plättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GR., *Soc.* **20**, 78). — Nitrat $C_6H_4I\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (GR., *Soc.* **20**, 78). — Chloroplatinat $2C_6H_4I\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (GR., *Soc.* **20**, 78).

4-Jod-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4N_3I = C_6H_4I\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 49.

2.4-Dijod-benzol-diazoniumhydroxyd-(1) $C_6H_4ON_2I_2 = C_6H_3I_2\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man 2.4-Dijod-anilin (Bd. XII, S. 675) in Alkohol löst, mit rauchender Salzsäure versetzt und zu dem entstandenen Krystallbrei unter Kühlung Amylnitrit fügt (HANTZSCH, *B.* **28**, 681). — Chlorid $C_6H_3I_2\cdot N_2\cdot Cl$. Ist im festen Zustand als auch in Lösung citronengelb (H., *B.* **33**, 2181). Reagiert neutral (H., *B.* **28**, 682). — Dichloridjodid $C_6H_3I_2\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Bei der Einw. von Chlorjod auf eine salzsaure Lösung von 2.4-Dijod-benzoldiazoniumchlorid (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes krystallinisches Pulver: F: 112° (Zers.).

2.4-Dijod-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_3N_3I_2 = C_6H_3I_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 50.

2.4-Dijod-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_4O_3N_2I_2S = C_6H_3I_2\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 50.

2.4.6-Trijod-benzol-diazoniumchlorid-(1) $C_6H_2N_2ClI_3 = C_6H_2I_3\cdot N(\vdots N)\cdot Cl$. *B.* Aus salzsaurem 2.4.6-Trijod-anilin (Bd. XII, S. 676) und Amylnitrit in chlorwasserstoffhaltigem Äther (HANTZSCH, *B.* **36**, 2070). — Gelb. Sehr wenig löslich in Wasser; zersetzt sich etwas oberhalb 120°; verliert bei längerem Stehen im Exsiccator allen Stickstoff unter Bildung von 2-Chlor-1.3.5-trijod-benzol (Bd. V, S. 229).

d) Nitro-Derivate.

2-Nitro-1-diazo-benzol, o-Nitro-diazobenzol $C_6H_5O_3N_3$.

2-Nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), o-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die

Vgl. S. 426 bis 428.

Salze entstehen: Durch Zufügen von Amylnitrit zu einer chlorwasserstoffhaltigen absolut-alkoholischen Lösung von 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) (HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 90). Durch Zufügen einer Lösung von 2.5 g Amylnitrit in 5 g absol. Alkohol zu einer Mischung von 2 g 2-Nitro-anilin und 4 g 62%iger Salpetersäure bei 0° (BAMBERGER, *B.* **28**, 237 Anm. 2). Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine schwefelsaure Lösung von 2-Nitro-anilin in der Kälte (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 321; WEIDA, *Am.* **19**, 548). Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von salpetersaurem 2-Nitro-anilin unter Kühlung (REM., GRAH.).

Übergang in Isodiazotat. Die 2-Nitro-benzoldiazoniumsalze werden durch die schwächsten alkalischen Agenzien sofort in die 2-Nitro-benzolisodiazotate übergeführt (BAMBERGER, *B.* **28**, 238).

Weiteres über chemisches Verhalten siehe unten.

2-Nitro-benzoldiazoniumsalze. Chlorid. Farblos (HA., BO.; HA., *B.* **33**, 2183). — Perbromid. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in eine gekühlte wäßrige Lösung von Brom in Kaliumbromid (ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 35; vgl. NOELTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 3338). Rotes Krystallpulver. — Sulfat. Farblose Platten. Explodiert nur schwach beim Erhitzen (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 321). — Nitrat $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$ (BA., *B.* **28**, 237 Anm. 2). Weiße Tafeln, die sich schnell gelb färben. Reagiert neutral (BA., *B.* **27**, 3417). Leicht löslich in Wasser; explodiert beim Erhitzen (REM., GRAH.). — α-Naphthalinthiosulfonat $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Krystallinischer Niederschlag, der sofort verharzt und in einigen Stunden sich zersetzt (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 418; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). — Salz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, S. 482.

2-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 2-Nitro-benzol-anti-diazohydroxyd-(1), o-Nitro-benzolisodiazohydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot OH$ und seine Salze. *Bildung.* Natrium-[2-nitro-benzolisodiazotat] wird erhalten, wenn man 3 g 2-Nitro-anilin mit etwas Wasser anreibt, mit 7 g konz. Salzsäure (3 Mol.-Gew.) und der nötigen Menge Nitrit diazotiert und nach 20 Minuten unter Kühlung in 25 g 60%ige Natronlauge einträgt; das freie Isodiazohydroxyd fällt aus der konz. Lösung des Natriumsalzes auf Zusatz von Säuren (BAMBERGER, *B.* **28**, 236) als gelber, sich sofort zersetzender Niederschlag aus (BA., *B.* **29**, 449; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2977).

Chemisches Verhalten siehe unten.

2-Nitro-benzolisodiazotate. Natriumsalz. Goldgelbe Blättchen; strohgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BA., *B.* **28**, 236). — Kaliumsalz. Goldgelbe Blättchen (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2977). — Silbersalz. $AgC_6H_4O_3N_3$. Gelblichweiße Flocken (BA., *B.* **28**, 236).

Chemisches Verhalten des 2-Nitro-1-diazo-benzols.

Bei der Einw. von Ferricyankalium in alkal. Lösung auf 2-Nitro-benzolisodiazotat entsteht 2-Nitro-phenylnitramin (2-Nitro-diazobenzolsäure, Syst. No. 2219) (VOSS, Dissertat. [Zürich 1895], S. 28; BAMBERGER, VOSS, *B.* **30**, 1252, 1256). Durch Behandeln von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure läßt sich 2-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 454) erhalten (BISCHLER, *B.* **22**, 2801). Zur Geschwindigkeit der Zersetzung von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung vgl. CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1430. Über den Einfluß des Lichtes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit vgl. RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675. Bei der Einw. von Ammoniak auf 2-Nitro-benzoldiazoniumperbromid entsteht 2-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (NOELTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 3338; ZINCKE, SCHWARZ, *A.* **307**, 35); diese Verbindung entsteht auch bei der Behandlung von 2-Nitro-benzoldiazoniumsalzen mit Natriumazid, Hydrazin (NOE., MI., *B.* **26**, 87, 90) oder O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) (BA., RENAULD, *B.* **30**, 2288). Fügt man die Lösung von 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zu mit etwas Salzsäure benetztem, fein verteiltem Kupfer, so erhält man 2-Chlor-1-nitro-benzol (ULLMANN, *B.* **29**, 1879). Beim Behandeln der wäßr. Lösung des 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorids mit einer salzsauren Lösung von Cuprochlorid in der Kälte entstehen 2-Chlor-1-nitro-benzol und als Hauptprodukt 2.2'-Dinitro-diphenyl (Bd. V, S. 583) (ULLMANN, FORGAN, *B.* **34**, 3803; U., D. R. P. 126961; *C.* **1902 I**, 77); die Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydullösung liefert als Hauptprodukt gleichfalls 2.2'-Dinitro-diphenyl neben einer bei 213—215° schmelzenden Verbindung (VORLÄNDER, MEYER, *A.* **320**, 133). Beim Erhitzen von 2-Nitro-benzoldiazoniumsulfat mit Methylalkohol (WEIDA, *Am.* **19**, 548) oder absol. Äthylalkohol (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 321; CAMERON, *Am.* **20**, 251) auf dem Wasserbad entsteht Nitrobenzol. 2-Nitro-benzoldiazoniumsalz liefert mit N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 706) eine gegen siedendes Wasser unbeständige Verbindung $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$ (S. 482) (SCHROETER, *B.* **39**, 1568; SCHROE., Privatmitteilung).

Vgl. S. 426 bis 428.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, 2-Nitro-benzoldiazoniumsalz der N-Benzol-sulfonyl-sulfanilsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ oder 2'-Nitro-N-benzolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (SCHROETER, Privatmitteilung). *B.* Man diazotiert 1 g 2-Nitro-anilin und gibt die Lösung zu einer wäßr. Lösung von 3,5 g N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 706) (SCHROETER, *B.* **39**, 1568). — Orangegelbe Nädelchen. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe. Entwickelt beim Kochen mit Wasser 1 Mol. Stickstoff.

2-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) $C_7H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Silber-[2-nitro-benzolisodiazotat] in Äther unter Eiskühlung und Lichtabschluß (BAMBERGER, *B.* **28**, 236). — Explosives, leicht zersetzliches Öl (B.). — Wird durch Schütteln mit Ammoniak bei 5° zu 2-Nitro-benzolisodiazotat verseift (B.; vgl. HANTZSCH, *B.* **36**, 3097, 4361; ANGELI, *B.* **62** [1929], 1928).

2-Nitro-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 52.

3-Nitro-1-diazo-benzol, m-Nitro-diazobenzol $C_6H_5O_3N_3$.

3-Nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), m-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen: Durch Zufügen von Amylnitrit zu einer chlorwasserstoffhaltigen absolut-alkoholischen Lösung von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) (HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 90; ODDO, *G.* **25** I, 336). Durch Zufügen einer absolut-alkoholischen Lösung von Amylnitrit zu einem Gemisch von 3-Nitro-anilin und 62%iger Salpetersäure bei 0° (BAMBERGER, *B.* **29**, 472). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf salpetersaures 3-Nitro-anilin (GRIESS, *Soc.* **20**, 80; *J.* **1866**, 456; REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 321, 322). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf schwefelsaures 3-Nitro-anilin in Alkohol (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 322). Beim Erhitzen von Thionyl-3-nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 467) mit Thionylchlorid (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2550). Das Perbromid wird erhalten, wenn man eine Suspension von Thionyl-3-nitro-phenylhydrazin in Äther mit einer äther. Bromlösung versetzt und 24 Stunden stehen läßt (KLIE., *B.* **27**, 2550). Das Perbromid bildet sich auch bei der Einw. von Brom auf eine wäßr. Suspension von 3-Nitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (GRIESS, *Soc.* **20**, 81; *J.* **1866**, 456).

Übergang in Isodiazotat. Trägt man eine Lösung von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid unter Kühlung in sehr konz. Kalilauge ein, so scheidet sich Kalium-[3-nitro-benzolisodiazotat] aus (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4083).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 483.

3-Nitro-benzoldiazoniumsalze. Chlorid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. Farblose (HANTZSCH, *B.* **33**, 2183) Krystalle. Zerfließlich (ODDO, *G.* **25** I, 336). Explodiert (KLIEEISEN, *B.* **27**, 2550) bei 118°; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff (ODDO). — Dichloridjodid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Bei der Einw. von Chlorjod auf eine salzsaure Lösung von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (FROEHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes krystallines Pulver. F: 118° (Zers.). — Tribromid, Perbromid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Nitrats mit Bromwasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 80; *J.* **1866**, 456). Weitere Bildungen s. o. Orangegefärbte schmale Platten oder Prismen (GR.), ziegelrote Krystalle (KL., *B.* **27**, 2550). — Sulfat. Weiße Krystalle. Leicht löslich in Wasser (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 322). — Nitrat $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße Nädelchen (aus Alkohol durch Äther), die sich beim Liegen an der Luft nicht verändern; zersetzt sich beim Erhitzen unter heftiger Detonation; leicht löslich in Eisessig, löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Nitrobenzol, Äthylenbromid (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 3220; vgl. GRIESS, *Soc.* **20**, 80; *J.* **1866**, 456; REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 322). Kryoskopisches Verhalten in wäßr. Lösung: GOLDSCHMIDT. — α-Naphthalinsulfonat. Orangegefärbte, recht beständige Krystalle, welche sich bei 140—141° zersetzen (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 92237; *Frdl.* **4**, 679). — Salz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, S. 483. — Salz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, S. 483. — Chloroplatinat $2\,O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (GRIESS, *Soc.* **20**, 82; *J.* **1866**, 457). Orangegelbe Krystalle (KÖRNER, *G.* **4**, 341; *J.* **1875**, 317). Beim Erhitzen mit Soda bildet sich 3-Chlor-1-nitro-benzol (KÖRNER, *G.* **4**, 341; *J.* **1875**, 317; vgl. GRIESS, *Z.* **1863**, 482; *J.* **1863**, 424; **1866**, 457; *Soc.* **20**, 85). — Bromoplatinat $2\,O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br + PtBr_4$. Liefert beim Erhitzen mit Soda 3-Brom-1-nitro-benzol (GRIESS, *Z.* **1863**, 481; *J.* **1863**, 423).

3-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 3-Nitro-benzol-anti-diazohydroxyd-(1), m-Nitro-benzolisodiazohydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot OH$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). *Bildung.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man 5 g

Vgl. S. 426 bis 428.

3-Nitro-anilin mit 8,5 g konz. Salzsäure und 3,5 g $NaNO_2$ in wenig Wasser diazotiert und die klare Diazoniumchloridlösung unter Eiskühlung in eine Lösung von 80 g Kali in 50 g Wasser eingießt (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4083).

Chemisches Verhalten siehe unten.

Kalium-[3-nitro-benzolisodiazotat]. Gelber Niederschlag (J., L., *B.* **36**, 4083).

Chemisches Verhalten des 3-Nitro-1-diazo-benzols.

Bei der Einw. von Ferricyankalium in alkal. Lösung auf 3-Nitro-benzolisodiazotat entsteht 3-Nitro-phenylnitramin (3-Nitro-diazobenzolsäure, Syst. No. 2219) (BAMBERGER bei HOFF, *A.* **311**, 109). Durch Behandeln von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit Zinn und Salzsäure läßt sich 3-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 460) erhalten (BISCHLER, BRODSKY, *B.* **22**, 2809). Zersetzungsgeschwindigkeit des 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorids in verd. Salzsäure: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1431; **83**, 471. Über den Einfluß des Lichtes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit vgl. RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675. Beim Eintragen einer Lösung von 3-Nitro-*benzoldiazoniumsulfat in heiße konzentrierte Fluorwasserstoffsäure entsteht 3-Fluor-*1-nitro-benzol (Bd. V, S. 241) (A. F. HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 235). Bei der Einw. von Ammoniak auf 3-Nitro-benzoldiazoniumperbromid entsteht 3-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (NOELTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, *B.* **25**, 3338); diese Verbindung entsteht auch beim Behandeln von 3-Nitro-benzoldiazoniumsalzen mit Natriumazid, Hydrazin (NOE., MI., *B.* **26**, 87, 90) oder hydroxylamindisulfonsaurem Kalium (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3409). Beim Behandeln von Kalium-[3-nitro-benzolisodiazotat] mit Benzol in Gegenwart von Acetylchlorid erhält man 3-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 582) (JACOBSON, LOEB, *B.* **36**, 4083). Zur Reaktion von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit benzolthiosulfonsaurem Kalium vgl. TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 414; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269. Kuppelungsgeschwindigkeit des 3-Nitro-benzoldiazoniumnitrats mit den salzsauren Salzen des Dimethyl- und Diäthylanilins: GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 367, 368. 3-Nitro-benzoldiazoniumsalz liefert mit N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 706) eine gegen siedendes Wasser unbeständige Verbindung $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$ (s. u.), mit N-benzolsulfonyl-naphthionsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 744) eine analoge Verbindung $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$ (s. u.) (SCHROETER, *B.* **39**, 1569; SCHROE., Privatmitteilung). Bei der Einw. einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf eine wäßr. Lösung von Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_4N_{10}$ (Bis-[3-nitro-benzolazo]-pentamethylentetramin; Bd. I, S. 590) (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 245).

Verbindung $C_9H_{13}O_6N_7$(?). *B.* Beim Hinzufügen einer schwach sauren 3-Nitro-benzoldiazoniumchloridlösung zu einer Lösung des Glyoxylsäure-guanylhydrazons (Bd. III, S. 600) in Soda in der Kälte (WEDEKIND, *A.* **307**, 296, 303). — Rote Nadeln (aus Eisessig), die beim Waschen mit Äther gelb werden. F: 172° (nach dem Trocknen bei 100°). Löst sich in Alkohol, Aceton und Benzol, ohne aus diesen Lösungsmitteln zu krystallisieren. — Wird durch salpetrige Säure nicht verändert.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, 3-Nitro-benzoldiazoniumsalz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ oder 3'-Nitro-N-benzolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (SCHROETER, Privatmitteilung). *B.* Man diazotiert 1 g 3-Nitro-anilin und gibt die Lösung zu einer wäßr. Lösung von 3,5 g N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium (SCH., *B.* **39**, 1569). — Gelbes Pulver. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe. — Entwickelt beim Kochen mit Wasser 1 Mol. Stickstoff.

Verbindung $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, 3-Nitro-benzoldiazoniumsalz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ oder [3-Nitrobenzoldiazo]-benzolsulfonylnaphthionsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (SCH., Privatmitteilung). *B.* Aus N-benzolsulfonyl-naphthionsaurem Natrium und diazotiertem 3-Nitro-anilin (SCH., *B.* **39**, 1569). — Gelbes Pulver. — Spaltet beim Kochen mit Wasser 1 Mol. Stickstoff ab.

3-Nitro-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 53.

4-Nitro-1-diazo-benzol, p-Nitro-diazobenzol $C_6H_5O_3N_3$.

4-Nitro-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), p-Nitro-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ und seine Salze. *Bildung.* Die Salze entstehen: Durch Behandeln eines Gemisches von 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) und Salpetersäure mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik bereitet) unter Kühlung (GRIESS, *Soc.* **20**, 79; *J.* **1866**, 456; GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 3221; REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 323). Durch Versetzen einer Lösung von 3,45 g 4-Nitro-anilin in 11 ccm Salzsäure (D: 1,16) mit einer Lösung von

Vgl. S. 426 bis 428.

1,73 g Natriumnitrit (CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1430, 1432). Beim Behandeln von 10 g 4-Nitro-anilin in 3 Mol.-Gew. 60%iger Salpetersäure mit einer Lösung von 10 g Amylnitrit in 15 g absol. Alkohol unter Eiskühlung (BAMBERGER, *B.* **28**, 239). Durch Behandeln einer Lösung von 3 g 4-Nitro-anilin in etwa 40 g absol. Alkohol mit trocknem Chlorwasserstoff und Hinzufügen von etwas überschüssigem Amylnitrit (HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 90; vgl. ODDO, *G.* **25 I**, 335). Beim Behandeln einer alkoholischen, mit etwas mehr als der berechneten Menge 50%iger Bromwasserstoffsäure versetzten Lösung von 4-Nitro-anilin mit ca. $1^1/_2$ Mol.-Gew. Amylnitrit bei 0—5° (HANTZSCH, *B.* **28**, 1748). Durch Zufügen von Amylnitrit zu einer Lösung von 4-Nitro-anilin in einem Gemisch von Eisessig und stärkster wäßriger Fluorwasserstoffsäure bei etwa —15° (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2059, 2061). Durch Behandeln des 4-Nitro-diazobenzolsäure-methyläthers (Syst. No. 2219) mit rauchender Salzsäure oder mit gesättigtem Eisessig-Chlorwasserstoff (DIETRICH, Dissertation [Zürich 1894], S. 34; BAMBERGER, *B.* **30**, 1254). Beim Eintragen von 5 g 4'-Nitro-4-methoxy-azobenzol (S. 100) in 45 ccm rote rauchende Salpetersäure unter Kühlung, neben 2.4-Dinitro-anisol (Bd. VI, S. 254) (O. SCHMIDT, *B.* **38**, 3203, 3208).

Zur *Darstellung* von 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösungen durch Diazotieren von 4-Nitro-anilin vgl.: BUCHERER, *Z. Ang.* **20**, 879; SCHWALBE, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 433; *C.* **1905 II**, 1333; *Z. Ang.* **20**, 1099; *Ch. Z.* **31**, 717; ERBAN, MEBUS, *Ch. Z.* **31**, 663, 678, 687; G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1926], S. 246, 254. Zur Darstellung salpetrigsäurefreier Lösungen von 4-Nitro-benzoldiazonium-chlorid vgl.: SCHWA., *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 436; *C.* **1905 II**, 1333; *Z. Ang.* **20**, 1098; *B.* **42**, 1425; BU., *Z. Ang.* **20**, 879; BU., WOLFF, *B.* **42**, 881, 1852; *Z. Ang.* **22**, 732.

Physikalische Eigenschaften. Elektrische Leitfähigkeit einer 4-Nitro-benzoldiazonium-hydroxyd-Lösung: ENGLER, HANTZSCH, *B.* **33**, 2156.

Übergang in Normaldiazotat und in Isodiazotat. Die 4-Nitro-benzoldiazoniumsalze werden selbst durch die verdünntesten Alkalien bei —10° sofort in die 4-Nitro-benzolisodiazotate übergeführt (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 517; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1723; BAMBERGER, *B.* **27**, 1951 Anm., 3414; **28**, 238; HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 89; BUCHERER, *Z. Ang.* **20**, 880). Läßt man eine Lösung von 5 g 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat und 4 g Silbernitrat in 50 g Wasser in eine gekühlte Lösung von 6,5 g Krystallsoda in 500 g Wasser tropfen, so scheidet sich Silber-[4-nitro-benzolnormaldiazotat] aus (BAM., *B.* **28**, 239).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 486.

4-Nitro-benzoldiazoniumsalze. Fluorid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot F + HF + H_2O$. Weiße flockige Masse; leicht löslich in Wasser; zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur bald unter Gelbfärbung; verliert im Exsiccator allmählich Stickstoff unter starker Verharzung; reagiert stark sauer (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2059, 2061). — Chlorid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. Farblose (HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 90; HANTZSCH, *B.* **33**, 2183) Nadeln (aus absol. Alkohol durch Äther); erweicht bei 80° und schmilzt unter Verpuffung bei 85°; leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Chloroform (ODDO, *G.* **25 I**, 335). Die Lösung in Wasser ist farblos (HANTZSCH, THOMPSON, *B.* **41**, 3525). Zersetzt sich in direktem Licht langsam unter Bildung von 4-Chlor-1-nitro-benzol (HANTZSCH, BORG.). — Bromid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br$. Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol durch Äther); leicht löslich in Wasser; die konz. Lösung ist gelb, die verdünnte farblos; reagiert neutral; ist sehr explosiv (HANTZSCH, *B.* **28**, 1748). — Tribromid, Perbromid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Nitrats mit Bromwasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 79; *J.* **1866**, 456). Orangefarbene Prismen; fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol (GRIESS). — Dichloridjodid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Aus dem Chlorid und Chlorjod (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102; HANTZSCH, *B.* **28**, 2761). Hellgelbes krystallinisches Pulver; F: 105° (Zers.) (FROEH.), 106° (Zers.) (HA.). Sehr beständig (FROEH.). — Chloridbromid-jodid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot ClBrI$. *B.* Aus dem Chlorid durch Bromjod oder aus dem Bromid durch Chlorjod (HANTZSCH, *B.* **28**, 2761). Gelbe Krystalle; F: 93°. — Azid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot N_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd (S. 485) und Kohlensäure-äthylester-azid (Bd. III, S. 129) in Äther (HANTZSCH, *B.* **36**, 2057). Weißer Niederschlag; in trocknem Zustande explodierend; leicht löslich in Wasser; reagiert sofort mit alkal. β-Naphthollösung; wird durch Natronlauge in Natriumazid und Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] gespalten (HANTZSCH, *B.* **36**, 2058). — Nitrat $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 324) Nadeln (aus Alkohol + Äther) (GRIESS, *Soc.* **20**, 79; *J.* **1866**, 456; REM., GRA.; BAMBERGER, *B.* **28**, 239). Läßt sich in trocknem Zustand wochenlang unzersetzt aufbewahren (BAM., *B.* **28**, 239). Zur Explosivität des Salzes vgl.: GRIESS; BAM., *B.* **28**, 239, 538; REM., GRA. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (REM., GRA.; vgl. GRIESS). Reagiert neutral (BAM., *B.* **27**, 3417). Kryoskopisches Verhalten in wäßr. Lösung: GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 3221. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich bei 109—110° unter Aufschäumen und Braunfärbung (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 1832 Anm.). — α-Naphthalinsulfonat. Gelbe Krystalle (aus Wasser); läßt sich aus Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol bei 50° umkrystallisieren; F: 130—131°

Vgl. S. 426 bis 428.

(Zers.) (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 92237; *Frdl.* 4, 680; vgl. BECKER, D. R. P. 89998; *Frdl.* 4, 681). — Salz der 4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (N-Acetyl-naphthionsäure) $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ und Salz der 5-Acet-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Vgl. hierzu die Verbindungen $C_{18}H_{14}O_6N_4S$, S. 491. — Chloroplatinat $2\,O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser); schwer löslich in heißem Wasser; liefert beim trocknen Erhitzen in Gegenwart von Soda 4-Chlor-1-nitro-benzol (GRIESS, *Z.* **1863**, 482; *Soc.* **20**, 80, 85; *J.* **1866**, 456, 457). — Bromoplatinat $2\,O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br + PtBr_4$. Liefert beim Erhitzen mit Soda 4-Brom-1-nitro-benzol (GRIESS, *Z.* **1863**, 481; *J.* **1863**, 423).

4-Nitro-benzol-normaldiazohydroxyd-(1), 4-Nitro-benzol-syn-diazohydr-oxyd-(1), p-Nitro-benzolnormaldiazohydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \\ HO \cdot N \end{matrix}$ (nur in Form des Silbersalzes bekannt). — Silber-[4-nitro-benzolnormaldiazotat]. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 g 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat und 4 g Silbernitrat in 50 g Wasser unter Kühlung mit einer Lösung von 6,5 g Krystallsoda in 500 g Wasser, saugt den eigelben Niederschlag ab und wäscht ihn nacheinander mit Eiswasser, Alkohol und mit Äther (BAMBERGER, *B.* **28**, 239). Wurde nicht in reinem Zustand erhalten; das frisch dargestellte Salz ist gelb, wird aber beim Liegen braungelb.

4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1), 4-Nitro-benzol-anti-diazohydr-oxyd-(1), p-Nitro-benzolisodiazohydroxyd $C_6H_5O_3N_3 = \begin{matrix} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N \\ N \cdot OH \end{matrix}$ und seine Salze. *Bildung.* Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] entsteht beim Eintragen einer aus 138 g 4-Nitro-anilin hergestellten, etwa 10%igen 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung in 4 Liter einer 50—60° warmen 18%igen Natronlauge (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 518; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78874; *Frdl.* **4**, 658) oder in 45° warme Sodalösung (B. A. S. F., D. R. P. 81134; *Frdl.* 4, 660). Entsteht auch beim Eintragen des aus 138 Tln. 4-Nitro-anilin hergestellten 4-Nitro-benzoldiazoniumperbromids in feuchtem Zustande in 8000 Tle. kalter oder warmer 18%iger Natronlauge (B. A. S. F., D. R. P. 78874). Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des 4-Nitro-diazobenzolsäure-methyläthers (Syst. No. 2219) mit methylalkoholischem Kali (DIETRICH, Dissertation [Zürich 1894], S. 36; BAMBERGER, *B.* **30**, 1254). — Das freie 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd erhält man durch Ansäuern der eiskalten wäßrigen Lösung des Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotats] mit Essigsäure oder Mineralsäure als direktes Fällungsprodukt (SCHRAU., C. SCHMIDT; B. A. S. F., D. R. P. 80263; *Frdl.* 4, 668; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1708, 1722; BAM., *B.* **29**, 449; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2965, 2976).

Physikalische Eigenschaften sowie Übergänge in die Diazoniumform und in Nitrosamin. 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd bildet fast farblose (HANTZSCH, *B.* **45** [1912], 3038; vgl. SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 515, 519; BAMBERGER, *B.* **29**, 449), sehr schwer lösliche Krystalle (SCHRAU., C. SCHMIDT). Ist, im Dunkeln bei 0° aufbewahrt, haltbar (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 52); bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden haltbar (BAM., *B.* **29**, 1383). Verpufft bei 54—55° (BAM., *B.* **27**, 1953). Wird durch Alkohol und Äther unverändert, d. h. als Isodiazohydroxyd, farblos gelöst; beim Schütteln der äther. Lösung mit wäßr. Alkalien geht in diese Alkali-[4-nitro-benzolisodiazotat] über; durch Einleiten von Ammoniak wird aus der äther. Lösung Ammonium-[4-nitro-benzolisodiazotat] gefällt; Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid bewirken Ausscheidung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2966, 2967, 2976; HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45** [1912], 3033; HANTZSCH, *B.* **45**, 3036; **63** [1930], 1280). Im Gegensatz zu Alkohol und Äther bewirken Wasser, Chloroform und gekühltes Benzol alsbaldige Isomerisation des 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyds zu 4-Nitro-phenylnitrosamin (HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1712; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2977; HANTZSCH, *B.* **45** [1912], 3036; **63** [1930], 1280). Durch Säuren wird 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd in die 4-Nitro-benzoldiazoniumsalze übergeführt (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 515, 518, 520; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80263; *Frdl.* **4**, 668; BAMBERGER, *B.* **27**, 1949 Anm.; **28**, 826; ENGLER, HANTZSCH, *B.* **33**, 2157).

Weiteres über chemisches Verhalten s. S. 486.

4-Nitro-benzolisodiazotate. Natriumsalz $NaC_6H_4O_3N_3 + 2H_2O$ (BAMBERGER, *B.* **29**, 1384). Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 518, 519), gelbe Nadeln (aus Wasser) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78874; *Frdl.* **4**, 658). Verliert, im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, das Krystallwasser und wird hellgelb, nimmt das Krystallwasser an der Luft wieder auf und färbt sich wieder intensiver gelb (BAM., *B.* **29**, 1384; vgl. SCHRAU., C. SCHMIDT). Sehr beständig (B. A. S. F., D. R. P. 78874; v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 672). Leicht löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 78874). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1710. Reagiert neutral (HANTZSCH, SCHÜ.,

Vgl. S. 426 bis 428.

Eng.; Bam., J. Müller, *A.* **313**, 125 Anm. 31). — Kaliumsalz. Krystalle (B. A. S. F., D. R. P. 78874). — Silbersalz $AgC_6H_4O_3N_3$ (Bam., *B.* **29**, 1384). Fast weiß (Bam., *B.* **28**, 239 Anm. 3).

4-Nitro-phenylnitrosamin $C_6H_5O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$. *B.* Beim Auflösen von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd in gekühltem Benzol oder Chloroform (Hantzsch, Pohl, *B.* **35**, 2976, 2977; vgl. Hantzsch, *B.* **63** [1930], 1280). Durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] bei 0° (Hantzsch, Pohl). — Gelbe Flocken; sehr unbeständig in festem Zustand (Hantzsch, Pohl). Reagiert in wäßr. Lösung neutral (Hantzsch, Pohl; vgl. Hantzsch, Schümann, Engler, *B.* **32**, 1712). Die Chloroformlösung des 4-Nitro-phenylnitrosamins ist intensiv gelb gefärbt; sie gibt beim Schütteln mit wäßr. Alkalien an diese kein 4-Nitro-benzolisodiazotat ab, Chlorwasserstoff oder Acetylchlorid bewirken in der Chloroformlösung keine Fällung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid; wohl aber liefert die Chloroformlösung mit gasförmigem Ammoniak Ammonium-[4-nitro-benzolisodiazotat] und mit wäßr. Säuren die 4-Nitro-benzoldiazoniumsalze; durch Lösen in Äther wird das 4-Nitro-phenylnitrosamin zu 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd isomerisiert; die äther. Lösung ist daher farblos und zeigt sämtliche Reaktionen des 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyds (Hantzsch, *B.* **45** [1912], 3038, 3039).

Chemisches Verhalten des 4-Nitro-1-diazo-benzols, seine Verwendung und quantitative Bestimmung.

Einwirkung von Licht und von Wärme auf feste 4-Nitro-benzoldiazoniumsalze s. bei den einzelnen Salzen.

Einwirkung anorganischer Agenzien. Bei der Einw. einer mit Eis versetzten Chlorkalklösung auf 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid entsteht ein rotes Öl, das sich unter Abspaltung von Chlor und Stickstoff in ein schwarzes Harz verwandelt, aus dem sich 4.4'-Dinitro-azobenzol (S. 54) isolieren läßt (Zincke, Kuchenbecker, *A.* **330**, 11, 28). Bei der Einw. von Chlorkalklösung auf Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] unter Kühlung entsteht 4-Nitro-phenylnitramin (4-Nitro-diazobenzolsäure, Syst. No. 2219) (Zi., Ku., *A.* **330**, 13, 36). 4-Nitro-phenylnitramin entsteht auch durch Einw. einer alkal. Ferricyankaliumlösung auf Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] in der Wärme (Dietrich, Dissertation [Zürich 1894], S. 23; Pinnow, *B.* **30**, 837; Bamberger, *B.* **30**, 1252, 1253).

4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid liefert mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung 4.4'-Dinitro-diphenyl (Bd. V, S. 584) neben Nitrobenzol (Vorländer, F. Meyer, *A.* **320**, 134; vgl. Willstätter, Kalb, *B.* **39**, 3478).

Beim Kochen von 4-Nitro-benzoldiazoniumfluorid (Hantzsch, Vock, *B.* **36**, 2061) oder von 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat (Fittig, *B.* **7**, 280) mit Wasser entsteht 4-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 226). Geschwindigkeit der Zersetzung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung: Hantzsch, Thompson, *B.* **41**, 3525, 3526. Zersetzungsgeschwindigkeit von 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösungen in Gegenwart von Säuren: Cain, Nicoll, *Soc.* **81**, 1432; Cain, *B.* **38**, 2512; **41**, 4186; Hantzsch, Thomp., *B.* **41**, 3526, 3527, 3529; Schwalbe, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 433; *C.* **1905** II, 1333; *B.* **38**, 2196, 3071; **42**, 196. Einfluß der Konzentration der 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösungen auf die Zersetzungsgeschwindigkeit: Schwa., *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 433; *C.* **1905** II, 1333; *B.* **38**, 2198, 3075; Hantzsch, Thomp., *B.* **41**, 3526. Einfluß von Neutralsalzen (z. B. NaCl) auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösungen: Schwa., *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 433; *C.* **1905** II, 1333; *B.* **38**, 2197, 2198, 3075, 3076; Hantzsch, Thomp., *B.* **41**, 3528, 3532. Einfluß des Lichtes auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösungen: Ruff, Stein, *B.* **34**, 1675; Hantzsch, Thomp., *B.* **41**, 3525; Schwa. *B.* **38**, 2198, 3075, 3076. 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd wird durch Wasserdampf in 4-Nitroanilin und salpetrige Säure gespalten (Thiele, Lachman, zit. bei v. Pechmann, Frobenius, *B.* **28**, 173 Anm. 1). Einfluß des Lichtes auf eine wäßr. Lösung des Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotats] und auf eine wäßr. Suspension des 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyds: Orton, Coates, Burdett, *Soc.* **91**, 52. Bei der Einw. von feuchtem Kupferpulver auf eine wäßr. Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumfluorid $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot F + HF$ bildet sich 4-Nitro-phenol (Hantzsch, Vock, *B.* **36**, 2061). Eine Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumsulfat liefert beim Eintragen in heiße konzentrierte Fluorwasserstoffsäure (A. F. Holleman, Beekman, *R.* **23**, 235) oder beim Behandeln mit einem Gemisch von Cuprocuprisulfit und überschüssiger Fluorkaliumlösung (Hantzsch, Blagden, *B.* **33**, 2555) 4-Fluor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 241). Beim Behandeln des 4-Nitro-benzoldiazoniumfluorids mit salzsaurer Kupferchlorürlösung entsteht 4-Chlor-1-nitro-benzol (Hantzsch, Vock, *B.* **36**, 2061). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid liefert mit salzsaurer Kupferchlorürlösung 4.4'-Dinitro-diphenyl (Bd. V, S. 584) und 4-Chlor-1-nitro-benzol (Willstätter, Kalb, *B.* **39**, 3478; vgl. Ullmann, Frentzel, *B.* **38**, 726); letzteres entsteht ausschließlich beim Arbeiten in stark salzsaurer Lösung (Will., Kalb). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf eine wäßr. Lösung von 4-Nitro-benzol-

diazoniumnitrat bildet sich 4-Jod-1-nitro-benzol (GRIESS, Z. 1866, 217). Natriumazid gibt mit einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumsulfat 4-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (NOELTING, MICHEL, B. 26, 87).

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine nahezu neutralisierte Lösung von 4-Nitrobenzoldiazoniumchlorid unter Eiskühlung bildet sich Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-sulfid (S. 495) (BAMBERGER, KRAUS, B. 29, 274, 276). Leitet man Schwefelwasserstoff in eine überschüssige Salzsäure enthaltende Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid unter Eiskühlung ein, so entstehen, neben Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-sulfid — und zwar bei längerem Einleiten des Gases in um so reichlicherer Menge — die Additionsverbindung des 4-Nitro-benzol-diazohydrosulfids-(1) mit Schwefelwasserstoff $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SH + H_2S$ (S. 494) und Bis-[4-nitrobenzoldiazo]-disulfid (S. 495) (BAM., KRAUS, B. 29, 274, 275, 279, 284). Schwefelwasserstoff wirkt dagegen auf eine wäßrig-essigsaure Suspension des 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyds bei —10 bis 0° unter Bildung von 4-Nitro-anilin und 4-Nitro-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 468) ein (BAM., KRAUS, B. 29, 273, 286). Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine absolutalkoholische Lösung des 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyds bei —5° bis 0° bildet sich 4-Nitrobenzol-[diazo-(4-nitro-phenyl)-sulfon]-(1) (S. 57) (EKBOM, B. 35, 656). Trägt man eine Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in eine Natriumdisulfitlösung ein, so erhält man das Natriumsalz der 4-Nitro-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (Bd. XV, S. 486) (PURGOTTI, R. A. L. [4] 7 II, 267). Die Einw. einer durch Sättigen einer Lösung von 1 Tl. Ätzkali in 5 Tln. Wasser mit Schwefeldioxyd hergestellten und durch Kaliumcarbonat stark alkalisch gemachten Sulfitlauge auf eine Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat führt je nach den Reaktionsbedingungen zur Bildung der Kaliumsalze der 4-Nitro-benzol-syn-diazosulfonsäure-(1) (S. 57), der 4-Nitro-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) (S. 57) und der 4-Nitro-phenylhydrazin-α.β-disulfonsäure (Bd. XV, S. 486) (BAM., KRAUS, B. 29, 1832; vgl. HANTZSCH, BORGHAUS, B. 30, 90). Läßt man 8—10 ccm der erwähnten Sulfitlauge auf eine Lösung von 5 g Kalium-[4-nitrobenzolisodiazotat] in 120—130 ccm Wasser 12 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erhält man das Di- und Trikaliumsalz der 4-Nitro-phenylhydrazin-α.β-disulfonsäure und das Kaliumsalz der 4-Nitro-benzol-anti-diazosulfonsäure-(1) (BAM., KRAUS, B. 29, 1831).

Einw. von verd. Alkalien auf die 4-Nitro-benzoldiazoniumsalze bei tiefer Temperatur s. S. 484. Zur Einw. wäßr. Lösungen von NaOH, $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 auf 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösung vgl. BUCHERER, WOLFF, Z. Ang. 22, 732, 733; B. 42, 884. Durch Zusatz von Soda zu einer stark gekühlten 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösung fällt eine Verbindung $C_{12}H_8O_5N_6$ oder $C_6H_3O_2N_3$ (S. 491) aus (BAMBERGER, B. 29, 471; vgl. BAM., B. 53 [1920], 2316). Erhitzen der festen 4-Nitro-benzoldiazoniumsalze mit Soda s. bei den einzelnen Salzen.

Beim Eintragen einer Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in konzentriertes Ammoniak bildet sich zunächst das nicht näher beschriebene 1.5-Bis-[4-nitro-phenyl]-pentazdien-(1.4) $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N)_2NH$, das durch Behandeln mit Alkohol oder Aceton in 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) übergeht (BUCHERER, WOLFF, Z. Ang. 22, 734; B. 42, 884, 885; vgl. v. PECHMANN, FROBENIUS, B. 28, 172). Die Einw. von überschüssigem Ammoniumacetat auf eine Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid führt zur fast quantitativen Bildung von 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (BU., WOLFF, Z. Ang. 22, 734, 735; B. 42, 885). Bei der Einw. von Ammoniak auf 4-Nitro-benzoldiazoniumperbromid wird 4-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) erhalten (GRIESS, Z. 1863, 483 Anm. 2; Soc. 20, 80; J. 1866, 456; NOELTING, GRANDMOUGIN, MICHEL, B. 25, 3329). 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd wird durch Ammoniak in 4-Nitro-anilin übergeführt; dieses läßt sich auch beim Versetzen einer Lösung des Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotats] mit Ammoniumchlorid nachweisen (v. PECH., FRO., B. 28, 173). Beim Eingießen einer 4-Nitro-benzoldiazoniumsulfat-Lösung in eine mit Natriumacetat versetzte Hydrazinlösung bildet sich 4-Nitro-1-azidobenzol (NOELTING, MICHEL, B. 26, 90). Diese Verbindung entsteht auch (neben Benzylalkohol) beim Eintragen einer 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat-Lösung in eine eiskalte Lösung von salzsaurem O-Benzyl-hydroxylamin (Bd. VI, S. 440) und Natriumacetat (BAMBERGER, RENAULD, B. 30, 2288). Bei der Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat-Lösung auf Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) bildet sich 1-[4-Nitro-phenyl]-4-benzoyl-tetrazen-(1) (Syst. No. 2248); dieses entsteht auch aus 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat und Brenztraubensäure-benzoylhydrazon (Bd. IX, S. 327) (v. PECHMANN, B. 29, 2168; vgl. DIMROTH, DE MONTMOLLIN, B. 43 [1910], 2906).

Einwirkung organischer Agenzien. Die Einw. von Methyljodid auf eine Lösung von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] in Methylalkohol führt zur Bildung von Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 727) (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, B. 27, 520; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78874; Frdl. 4, 658); behandelt man dagegen Silber-[4-nitrobenzolisodiazotat] mit einer äther. Methyljodidlösung bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) (S. 492) (v. PECHMANN, FROBENIUS, B. 27, 672). Bei mehrtägigem Stehen von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd mit Benzol bildet sich 4-Nitrodiphenyl (Bd. V, S. 583) (BAMBERGER, B. 28, 404). 4-Nitro-diphenyl erhält man auch

Vgl. S. 426 bis 428.

aus Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] und Benzol in Gegenwart von Acetylchlorid (KÜHLING, *B.* **28**, 42) oder Eisessig (BAM., *B.* **28**, 404). Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] liefert mit Nitrobenzol in Eisessig 2.4'-Dinitro-diphenyl und 4.4'-Dinitro-diphenyl (KÜH., *B.* **29**, 165). Beim Eintragen von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd in ca. 80° warmes Toluol (BAM., *B.* **28**, 404) oder beim Behandeln von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] mit Toluol in Gegenwart von Säurechloriden (KÜH., *B.* **28**, 43; **29**, 166) erhält man 4'-Nitro-2-methyl-diphenyl und Nitrobenzol (vgl. KLIEGL, HUBER, *B.* **53** [1920], 1646). Trägt man Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] in geschmolzenes Naphthalin ein und versetzt mit Eisessig, so erhält man 1 oder 2-[4-Nitro-phenyl]-naphthalin (Bd. V, S. 688) (KÜH., *B.* **29**, 168).

Beim Kochen von 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat mit absol. Methylalkohol entstehen Nitrobenzol und 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) (WEIDA, *Am.* **19**, 550; CAMERON, *Am.* **20**, 250). Zur Einw. von Alkalimethylat auf 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid oder -sulfat in methylalkoholischer Lösung vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 2973; HANTZSCH, WECHSLER, *A.* **325**, 247. Bei der Einw. von siedendem Äthylalkohol auf 4-Nitro-benzoldiazoniumfluorid entsteht Nitrobenzol (HANTZSCH, VOCK, *B.* **36**, 2061). 4-Nitro-benzoldiazoniumchloridbromidjodid liefert mit Alkohol 4-Brom-1-nitro-benzol (HANTZSCH, *B.* **28**, 2761). Dieses entsteht auch beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Perbromids (GRIESS, *Z.* **1863**, 483 Anm. 2; *Soc.* **20**, 83; *J.* **1866**, 457). Das Nitrat liefert beim Erwärmen mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade nur Nitrobenzol (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 324; CAM., *Am.* **20**, 251). 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol in Stickstoff und Nitrobenzol (HANTZSCH, *B.* **27**, 2974). 4-Nitro-benzoldiazoniumsalze liefern mit 1 Mol.-Gew. Phenol in alkalischer (MELDOLA, *Soc.* **47**, 658) oder wäßrig-alkoholischer Lösung unter Eiskühlung (BAMBERGER, *B.* **28**, 846) 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 100). Diese Verbindung entsteht auch bei der Einw. von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd auf Phenol in absolut-alkoholischer Lösung (BAM., *B.* **28**, 846). Läßt man 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf eine sodaalkalische oder ätzalkalische Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenol einwirken, so bildet sich 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol (S. 126) (GRANDMOUGIN, FREIMANN, *J. pr.* [2] **78**, 393; GRAND., GUISAN, FREI., *B.* **40**, 3453). Beim Eintragen einer 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung in eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiophenol oder bei vorsichtigem Erwärmen einer alkal. Lösung von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] mit 1 Mol.-Gew. Thiophenol in Alkohol wird 4-Nitro-benzol-diazothiophenyläther-(1) (S. 494) erhalten (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3245, 3246). Beim Behandeln von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit α-Naphthol in alkal. Lösung entsteht [4-Nitro-benzol]-⟨1azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) (MELDOLA, *Soc.* **47**, 661). Beim Eintragen einer wäßr. Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat in eine alkoh. Lösung von α-Naphthol bildet sich viel [4-Nitro-benzol]-⟨1azo 4⟩-naphthol-(1) neben sehr wenig [4-Nitro-benzol]-⟨1azo 2⟩-naphthol-(1) (S. 151) (BAM., *B.* **28**, 848; HANTZSCH, *B.* **28**, 1125; BAM., MEIMBERG, *B.* **28**, 1888). [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) bildet sich auch neben wenig [4-Nitro-benzol]-⟨1azo 2⟩-naphthol-(1) bei 12-stdg. Stehen von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd mit α-Naphthol in absol. Alkohol, während in Benzollösung viel [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) neben wenig [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) entsteht (BAM., *B.* **28**, 850). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid reagiert mit β-Naphtholnatrium sofort unter Bildung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (Paranitranilinrot; S. 165) (MELDOLA, *Soc.* **47**, 662). Die Kuppelung von 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz mit β-Naphthol gelingt auch in mineralsaurer Lösung (SCHWALBE, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 435). Auch bei Anwendung einer Suspension des 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrats in trocknem Benzol tritt Kuppelung mit β-Naphthol ein (BAM., *J. pr.* [2] **51**, 586 Anm. 2). [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) entsteht auch aus 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd und β-Naphthol in Benzollösung (BAM., *B.* **28**, 852). Die Kuppelung des 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyds mit β-Naphthol tritt in absolut-alkoholischer Lösung in 2—3 Minuten ein, in wäßrig-alkoholischer Lösung sofort (BAM., *B.* **27**, 3416, 3419; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2967). 4-Nitro-benzolisodiazotate reagieren mit alkal. β-Naphthollösung beim Erwärmen oder genügend langem Stehen unter Luftabschluß allmählich unter Bildung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (SCHRAUBE, C. SCHMIDT, *B.* **27**, 517); die Farbstoffbildung mit β-Naphthol vollzieht sich in wäßr. Lösung bei Gegenwart von wenig freiem Alkali schneller als bei Gegenwart von überschüssigem Alkali (HANTZSCH, *B.* **27**, 2969, 2970; BAM., *B.* **27**, 3418; GOLDSCHMIDT, KEPPELER, *B.* **33**, 902; vgl. BAM., J. MÜLLER, *A.* **313**, 125 Anm. 31). 4-Nitro-phenylnitrosamin reagiert ebenfalls mit β-Naphthol unter Farbstoffbildung, doch erheblich langsamer als 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd (HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1714; HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2967). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid gibt mit einer Lösung von Resorcin in verd. Natronlauge 4'-Nitro-2.4-dioxy-azobenzol (S. 181) (MEL., *Soc.* **47**, 660). Dieselbe Verbindung erhält man auch aus Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] und Resorcin in wäßr. Lösung (ORTON, EVERATT, *Soc.* **93**, 1018). Mit 2.7-Dioxy-naphthalin liefert 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in verd. Kalilauge unter Eiskühlung [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[2.7-dioxy-naphthalin] (S. 201) und 1.8-Bis-[4-nitro-benzolazo]-2.7-dioxy-naphthalin (S. 202) (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3274, 3275).

Vgl. S. 426 bis 428.

Bei der Einw. von Acetoxim auf 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_5$ (S. 491) (BAMBERGER, *B.* 32, 1548; vgl. BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* 353, 238). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid reagiert mit Acetylaceton schon in salzsaurer Lösung unter Bildung von $\beta.\delta$-Dioxo-γ-[4-nitro-phenylhydrazono]-pentan ([4-Nitro-benzolazo]-acetylaceton, Bd. XV, S. 474); dieselbe Verbindung entsteht auch aus Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] und Acetylaceton in sodaalkalischer Lösung (BÜLOW, SCHLOTTERBECK, *B.* 35, 2187, 2190). 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd wirkt auf eine alkoh. Lösung der Enolform des Acetyldibenzoylmethans (Bd. VII, S. 872) bei 0° unter Bildung des 4-Nitro-benzoldiazoäthers der Enolform des Acetyldibenzoylmethans (S. 492) ein (DIMROTH, *B.* 40, 2409; DIM., HARTMANN, *B.* 41, 4013; DIM., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* 50 [1917], 1534; DIM., Privatmitteilung); dagegen reagiert die Ketoform des Acetyldibenzoylmethans nicht mit 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd in alkoh. Lösung (DIM., *B.* 40, 2410).

Beim Eintragen einer 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung in überschüssige, gut gekühlte Kaliumcyanidlösung entsteht [4-Nitro-benzolazo]-iminoacetonitril (S. 55) (HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* 28, 671, 2074); trägt man dagegen eine auf —10° abgekühlte Kaliumcyanidlösung allmählich in eine ebenso stark abgekühlte 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung ein, so wird 4-Nitro-benzol-syn-diazocyanid (S. 56) erhalten (HANTZSCH, SCHU.; vgl. HANTZSCH, DANZIGER, *B.* 30, 2533). Bei der Einw. von Kaliumkupfercyanürlösung auf 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung entsteht 4-Nitro-benzonitril (SANDMEYER, *B.* 18, 1492; BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* 25, 479). Durch Zusatz von wäßr. Thioessigsäure zu einer schwach sauren Lösung des 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorids unter Kühlung entsteht 4-Nitro-benzoldiazothioacetat-(1) (S. 494) (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 254; vgl. FRIEDL., *B.* 39, 1065). Einw. von Benzoylhydrazin s. S. 487. 4-Nitro-benzoldiazoniumacetat liefert mit Malonsäure in wäßr. Lösung N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-formazan (S. 55) neben sehr geringen Mengen Glyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 480) (v. PECHMANN, WEDEKIND, *B.* 28, 1695; BUSCH, WOLBRING, *J. pr.* [2] 71, 372); geht die Reaktion in wäßrig-alkoholischer Lösung vor sich, so erhöht sich die Menge des Glyoxylsäure-[4-nitro-phenylhydrazons] (BUSCH, WOL.). Durch Zusatz von Thioglykolsäure (Bd. III, S. 244) zu einer mit etwas Natriumacetat versetzten Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid bei 0° entsteht 4-Nitro-benzol-diazothioglykolsäure-(1) (S. 495) (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 264). Bei der Einw. von 4-Nitro-diazobenzol auf Salicylsäure (Bd. X, S. 43) in Gegenwart von Ätzalkali entsteht 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 247) (MELDOLA, *Soc.* 47, 666; vgl. GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* 40, 3453). Die Einw. von Salicylsäure-phenylester (Bd. X, S. 76) auf 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-diazobenzol in alkal. Lösung ergibt 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-phenylester (S. 249) und 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol (S. 126) (GRAND., FREI., *J. pr.* [2] 78, 397). Einw. von Brenztraubensäure-benzoylhydrazon s. S. 487. 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid gibt mit Acetessigester in Alkohol bei Gegenwart von Natrium-acetat β-Oxo-α-[4-nitro-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([4-Nitro-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester, Bd. XV, S. 482) (KJELLIN, *B.* 30, 1968); dieser entsteht auch aus Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] und Acetessigester in Sodalösung (BÜLOW, *B.* 31, 3123). 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd gibt mit der Enolform des Diacetbernsteinsäure-diäthylesters (Bd. III, S. 841) [4-Nitro-benzolazo]-diacetbernsteinsäurediäthylester (S. 57) (DIMROTH, *B.* 40, 2410).

4-Nitro-diazobenzol reagiert mit Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) am glattesten in essigsaurer, etwas langsamer in stark salzsaurer oder in überschüssiges Alkalicarbonat enthaltender Lösung unter Bildung von 4-Nitro-benzol-diazophenylsulfon-(1) (S. 57) (v. PECHMANN, *B.* 28, 862). Zur Reaktion von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit benzolthiosulfonsaurem Kalium vgl. TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] 62, 412; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* 35, 269. Bei der Einw. von 4-Nitro-diazobenzol auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) in Sodalösung entsteht zunächst ein leicht lösliches Produkt, das sich unter Abspaltung der Sulfogruppe in [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-[naphthol-(2)] umwandelt; in essigsaurer Lösung bildet sich sofort die letztere Verbindung (BUCHERER, *B.* 42, 48). Beim Behandeln von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) in mineralsaurer Lösung bildet sich dagegen das schwer lösliche 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (BAYER & Co., D. R. P. 93305; *Frdl.* 4, 685; vgl. BU., *B.* 42, 48 Anm. 2).

4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid liefert mit Anilin in Gegenwart von Natriumacetat 4-Nitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (NOELTING, BINDER, *B.* 20, 3013, 3014); dieses entsteht auch bei der Einw. von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd auf Anilin in absolut-alkoholischer Lösung (BAMBERGER, *B.* 28, 839). Bei der Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf Methylanilin in Gegenwart von Natriumacetat entsteht 4'-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (NOE., BIN., *B.* 20, 3017; vgl. WITT, KOPETSCHNI, *B.* 45 [1912], 1143); dieselbe Verbindung wird bei der Behandlung von Methylanilin mit 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd in absol. Alkohol erhalten (BAM., *B.* 28, 844; BAM., MEIMBERG, *B.* 28, 1887). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid reagiert mit salzsaurem Dimethylanilin unter Bildung von salzsaurem 4'-Nitro-4-dimethylamino-azobenzol (S. 313) (MELDOLA, *Soc.* 45, 107). Dieses

Vgl. S. 426 bis 428.

entsteht auch aus 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd und Dimethylanilin in Benzol (BAM., *B.* **28**, 842). Geschwindigkeit der Kuppelung von 4-Nitro-benzoldiazoniumnitrat mit den salzsauren Salzen des Dimethyl- und Diäthylanilins: GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 369. Läßt man 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf „methylanilin-ω-sulfonsaures Natrium" (Bd. XII, S. 184) in Gegenwart von Natriumacetat einwirken und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Natronlauge, so erhält man 4'-Nitro-4-amino-azobenzol (S. 311) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 131860; *Frdl.* **6**, 872; *C.* **1902** II, 83). Bei der Reaktion von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit salzsaurem o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat bildet sich viel 4'-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) und wenig 4'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol (S. 343); daneben erhält man bisweilen noch 4'-Nitro-4-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 130) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 462, 465). Versetzt man eine Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid mit salzsaurem m-Toluidin und überschüssigem Natriumacetat, so entsteht hauptsächlich 4'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol (S. 347) neben 4'-Nitro-3-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228); dagegen bildet sich vorwiegend die Diazoaminoverbindung, wenn man festes 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf eine gekühlte Lösung von m-Toluidin in Pyridin einwirken läßt (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 456, 458). Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und p-Toluidin entstehen in salzsaurer Lösung langsam 4-Nitro-anilin und p-Toluoldiazoniumchlorid (SCHRAUBE, FRITSCH, *B.* **29**, 287, 293; vgl. HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1413, 1414); in neutraler oder schwach saurer Lösung entsteht 4'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (SCHRAU., FRITSCH; vgl. BAM., *B.* **28**, 839; MEH., *J. pr.* [2] **65**, 449); aus dem Filtrat des Kuppelungsproduktes scheidet sich nach längerem Stehen in geringer Menge 4'-Nitro-6-oxy-3-methyl-azobenzol (S. 137) aus (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 453). 4'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol bildet sich auch bei der Reaktion von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd mit p-Toluidin in alkoh. Lösung (BAM., *B.* **28**, 840). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid liefert mit ar. Tetrahydro-α-naphthylamin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1)] (S. 359) (MORGAN, RICHARDS, *Journ. Soc. Chem. Ind.* **24**, 653; *C.* **1905** II, 331). Mit 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) liefert 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Eisessiglösung in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat die Diazoaminoverbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_{10}H_{10}Br$ (Syst. No. 2229) (MOR., MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 749). Auch mit ar. Tetrahydro-β-naphthylamin entsteht keine Azoverbindung, sondern die Diazoaminoverbindung (Syst. No. 2229) (SMITH, *Soc.* **81**, 904). Beim Vermischen einer wäßr. 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung mit einer alkoh. Lösung von salzsaurem α-Naphthylamin (MEL., *Soc.* **43**, 430; vgl. BAM., *B.* **28**, 832, 833) oder bei 12-stdg. Stehen von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd mit α-Naphthylamin in Benzol (BAM., *B.* **28**, 842) erhält man [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 362). Mit 4-Brom-naphthylamin-(1) liefert 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4-brom-naphthylamin-(1)] (S. 360) (MOR., MICK., WIN., *Soc.* **85**, 751). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid reagiert in wäßr. Lösung mit salzsaurem β-Naphthylamin unter Bildung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (S. 370) (MEL., *Soc.* **43**, 430; vgl. BAM., *B.* **28**, 832, 833). Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und 1-Chlor-naphthylamin-(2) entsteht die Diazoaminoverbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_{10}H_{10}Cl$ (Syst. No. 2231) (MOR., *Soc.* **81**, 99). Bei der Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf 2.5-Dichlor-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 54) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.5-dichlor-phenylendiamin-(1.3)] (S. 388) (MOR., *Soc.* **81**, 1383). Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und 4.6-Dichlor-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 54) in alkoholisch-salzsaurer Lösung bildet sich [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[4.6-dichlor-phenylendiamin-(1.3)] (S. 382) (MOR., *Soc.* **81**, 1384). Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz und N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 706) entsteht [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[N-benzolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(4)] (S. 409), analog entsteht mit N-benzolsulfonyl-naphthionsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 744) [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[N-benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] (S. 410), während mit N-acetyl-naphthionsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 743) eine gegen siedendes Wasser unbeständige Verbindung $C_{18}H_{14}O_6N_4S$ (S. 491) entsteht (SCHROETER, *B.* **39**, 1567; SCHROE., Privatmitteilung). Mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 757) liefert 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)] (S. 412) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54).

Bei der Einw. einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf β-Methyl-hydroxylamin (Bd. IV, S. 534) in essigsaurer Lösung unter Kühlung entsteht 3-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-oxy-triazen-(1) (Syst. No. 2240) (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2284). Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und p-Tolyl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 15) in alkoh. Salzsäure bildet sich 1-[4-Nitro-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1) (Syst. No. 2240) (GEBHARD, THOMPSON, *Soc.* **95**, 771, 775). 4-Nitro-diazobenzol liefert mit Methylhydrazin in essigsaurer Lösung neben viel 4-Nitro-1-azido-benzol 3-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(1) (Syst. No. 2248) (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2754, 2755). Beim Eintragen einer Lösung von Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Alkohol in eine wäßr. Lösung von 4-Nitro-

Vgl. S. 426 bis 428.

benzoldiazoniumnitrat oder bei 5-stdg. Stehen von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd mit einer alkoh. Lösung von Phenylhydrazin bei 0° erhält man 3-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(1) (Syst. No. 2248) (BAM., *B.* **28**, 840, 841; vgl. WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2741. 2754). Bei der Einw. von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd auf eine auf —5° abgekühlte Lösung von Benzaldehyd-methylphenylhydrazon in absol. Alkohol bildet sich 4'-Nitro-4-[α-methyl-β-benzal-hydrazino]-azobenzol (S. 416) (BAM., *B.* **29**, 1387; vgl. BUSCH, R. SCHMIDT, *B.* **63** [1930], 1950; *J. pr.* [2] **131** [1931], 192). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid gibt mit 2-Oxy-azobenzol in alkoh. Ätzkalilösung 2-Benzolazo-4-[4-nitro-benzolazo]-phenol (S. 126); mit 4-Oxy-azobenzol in sodaalkalischer Lösung entsteht 4-Benzolazo-2-[4-nitro-benzolazo]-phenol (S. 126) (GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 393, 394). 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid reagiert mit 5-Benzolazo-salicylsäure (S. 245) unter Bildung von [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 5⟩-salicylsäure (S. 247) und 2.4-Bis-[4-nitro-benzolazo]-phenol (S. 126) (GRANDMOUGIN, GUISAN, FREIMANN, *B.* **40**, 3453; GRAND., FREI., *J. pr.* [2] **78**, 393 Anm. 4). Bei der Einw. einer 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösung auf [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 274) in alkal. Lösung entsteht [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 165) (LWOFF, *B.* **41**, 1096). 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd gibt mit Diazomethan (Syst. No. 3461) 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) (S. 492) (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 647 Anm.). Bei der Einw. einer Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid auf Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) in Gegenwart von Natriumacetat unter Kühlung entsteht eine Verbindung $C_{17}H_{18}O_4N_{10}$ (Bis-[4-nitro-benzolazo]-pentamethylentetramin; Bd. I, S. 590) (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 243).

4-Nitro-diazobenzol vermag auf Seide und auf Wolle gelbe Färbungen zu erzeugen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 82446; *Frdl.* **4**, 671; KAYSER, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* **2**, 81; *C.* **1903 I**, 706).

Verwendung. 4-Nitro-diazobenzol findet zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser in Färberei und Zeugdruck Verwendung. Zur Herstellung und Verwendung von 4-Nitro-benzoldiazoniumsalzen in fester, haltbarer Form vgl.: Höchster Farbw., D. R. P. 85387, 94495; *Frdl.* **4**, 673, 676; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 88949, 92237, 94280; *Frdl.* **4**, 679, 680, 682; BECKER, D. R. P. 89998; *Frdl.* **4**, 681; BAYER & Co., D. R. P. 93305; *Frdl.* **4**, 685; CASSELLA & Co., D. R. P. 97933; *Frdl.* **5**, 482. Zur Verwendung von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] („Nitrosaminnatrium") vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78874, 80263, 81791; *Frdl.* **4**, 658, 668, 669.

Zur quantitativen Bestimmung des 4-Nitro-diazobenzols durch Titration mit β-Naphthol vgl. SCHWALBE, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 433; *C.* **1905 II**, 1333; *B.* **38**, 3072.

Verbindung $C_{12}H_8O_5N_6$ oder $C_6H_3O_2N_3$, „p-Nitrodiazobenzolanhydrid". Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316. — *B.* Beim Zusatz von Soda zu einer stark gekühlten 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz-Lösung (BAMBERGER, *B.* **29**, 471). — Gelb. Explosiv. Sehr unbeständig. — Beim Eintragen in —10° kalten Methylalkohol bildet sich 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) (S. 492). Reagiert mit Benzol in der Kälte unter Bildung von 4-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 583). Reagiert mit alkal. α-Naphthollösung sofort unter Farbstoffbildung. Bei der Einw. von in Eiswasser suspendiertem Anilin entsteht 4-Nitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228).

Verbindung $C_{12}H_{17}O_4N_5$. [Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus Acetoxim und 4-Nitro-benzoldiazonium-acetat-Lösung (BA., *B.* **32**, 1548). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol, Alkohol oder Aceton); F: 153—154°; Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung vorübergehend blaugrün; Alkalien lösen mit tiefroter Farbe (BA.). — Ätherische Salzsäure spaltet in 4-Nitro-1-azido-benzol, Aceton und Acetoxim (BR., F., M.). — $Cu(C_{12}H_{16}O_4N_5)_2$ (BR., F., M.). Gelbbraune Krystalle; sehr schwer löslich (BA.). Verpufft beim Erhitzen über freier Flamme (BR., F., M.).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_6N_4S$, 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz der N-Acetyl-naphthionsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ oder [4-Nitro-benzol-diazo]-acetylnaphthionsäure $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (SCHROETER, Privatmitteilung). *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der N-Acetyl-naphthionsäure mit der äquimolekularen Menge diazotierten 4-Nitro-anilins (SCH., *B.* **39**, 1568). — Dunkelrote Nadeln. Umkrystallisierbar aus mäßig heißem Wasser. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Löslich in Natronlauge, durch vorsichtigen Säurezusatz wieder fällbar. Beim Versetzen der wäßr. Lösung mit Ammoniak entsteht ein dunkelvioletter Niederschlag. — Entwickelt beim Kochen mit Wasser 1 Mol. Stickstoff.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_6N_4S$, 4-Nitro-benzoldiazoniumsalz der N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$ oder 5-[(4-Nitro-benzoldiazo)-acetyl-amino]-naphthalin-sulfonsäure-(1) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H$ (SCH., Privatmitteilung). *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung

Vgl. S. 426 bis 428.

des Natriumsalzes der N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit der äquimolekularen Menge diazotierten 4-Nitro-anilins (SCH., *B.* **39**, 1568). — Rotbraune Blättchen. Zeigt das gleiche Verhalten wie die vorangehende Verbindung.

4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) $C_7H_7O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Silber-[4-nitro-benzolisodiazotat] mit Methyljodid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 672). Bei der Einw. von Diazomethan (Syst. No. 3461) auf 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd (DEGNER, v. PECH., *B.* **30**, 647 Anm. 2). — Fast farblose Nädelchen (aus Äther); F: 83°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (v. PECH., F.). Mol.-Refraktion und -Dispersion in verschiedenen Lösungsmitteln: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 399, 404, 405; **26**, 53. — Beim Schütteln der äther. Lösung mit einer durch Sättigen einer Lösung von 1 Tl. Ätzkali in 5 Tln. Wasser mit Schwefeldioxyd hergestellten und durch Kaliumcarbonat stark alkalisch gemachten Sulfitlauge erhält man das Dikaliumsalz der 4-Nitro-phenylhydrazin-$\alpha.\beta$-disulfonsäure (Bd. XV, S. 486) (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 1830). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung entsteht 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, *B.* **36**, 3099 Anm.). Beim Kochen mit verd. Säuren bildet sich unter Stickstoffentwicklung 4-Nitro-phenol (v. PECH., F.). Wird durch Alkali zu 4-Nitro-benzolisodiazotat verseift (B., *B.* **27**, 3414; vgl. H., *B.* **36**, 3097, 4361; ANGELI, *B.* **62** [1929], 1928). Reagiert mit kochendem Benzol unter Bildung von 4-Nitro-diphenyl (B., *B.* **28**, 406). Die Einw. von Phenol führt zur Bildung von 4'-Nitro-4-oxy-azobenzol (S. 100) (v. PECH., F.). Beim Behandeln einer benzolischen Lösung des 4-Nitro-benzol-diazomethyläthers-(1) mit α-Naphthol entsteht [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) (S. 151), bei Verwendung einer absolut-alkoholischen Lösung bildet sich daneben [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) (B., *B.* **28**, 852). Mit Anilin in alkoh. Lösung entsteht 4-Nitro-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (v. PECH., F.; vgl. B., *B.* **28**, 240 Anm.). Bei der Einw. von Methylanilin auf die absolut-alkoholische Lösung bei niedriger Temperatur entsteht 4'-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (B., *B.* **28**, 845; vgl. WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45** [1912], 1143).

4-Nitro-benzol-diazoäthyläther-(1) $C_8H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Silber-[4-nitro-benzolisodiazotat] mit Äthyljodid in Äther (BAMBERGER, *B.* **28**, 240). — Silberweiße, naphthalinähnliche Blätter (aus Äther oder Ligroin). F: 24° (B., *B.* **27**, 3415 Anm.; **28**, 240). Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien außer Ligroin.

4-Nitro-benzoldiazoäther der Enolform des Acetyldibenzoylmethans $C_{23}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot C(C_6H_5):C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (so formuliert auf Grund der Arbeiten von DIMROTH, HARTMANN, *B.* **41**, 4013; D., LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1534 und einer Privatmitteilung von DIMROTH). — *B.* Bei der Einw. von 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd auf eine alkoh. Lösung der Enolform des Acetyldibenzoylmethans (Bd. VII, S. 872) bei 0° (D., *B.* **40**, 2409). — Orangefarbene Nadeln. F: 110,5°; leicht löslich in Alkohol und Äther (D.). — Wird durch Kochen mit Alkohol (D.) oder besser durch trocknes Erhitzen (D., H., *B.* **40**, 4464) in $\alpha.\gamma$-Dioxo-β-[acetyl-(4-nitro-phenyl)-hydrazono]-$\alpha.\gamma$-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 478) übergeführt. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak oder Natriumäthylatlösung wird $\alpha.\gamma$-Dioxo-β-[4-nitro-phenylhydrazono]-$\alpha.\gamma$-diphenyl-propan (Bd. XV, S. 474) erhalten (D.).

4-Nitro-benzol-diazocyanid-(1) $C_7H_4O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CN$ s. S. 56.

4-Nitro-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_4N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 57.

4-Nitro-benzol-[diazo-(4-nitro-phenyl)-sulfon]-(1) $C_{12}H_8O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ s. S. 57.

4-Nitro-benzol-diazosulfonsäure-(1) $C_6H_5O_5N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_3H$ s. S. 57.

4.6-Dibrom-3-nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) $C_6H_3O_6N_3Br_2S = O_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(:N) \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Durch Diazotieren von 4.6-Dibrom-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 742) in schwefelsaurer Lösung (ORTON, *Soc.* **83**, 814). — Krystalle. Einw. von Natriumacetat: O.

2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzol-diazoniumsulfat-(1) $C_6H_2O_6N_3Br_3S = O_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot N(:N) \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin und Amylnitrit in mit Schwefelsäure angesäuerter alkoholischer Lösung (ORTON, *Soc.* **83**, 809). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (O.). Zersetzung im Sonnenlicht: ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 51. Liefert mit Natriumacetat 3.5-Dibrom-2-nitro-4-diazo-phenol (S. 531) (O.).

Vgl. S. 426 bis 428.

2.4-Dinitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) $C_6H_3O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(:N) \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Man übergießt 2.4-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 747) mit wenig verd. Salpetersäure und leitet unter Kühlung nitrose Gase (aus $As_2O_3 + HNO_3$) ein (CURTIUS, DEDICHEN, *J. pr.* [2] **50**, 268). Beim allmählichen Eintragen eines Gemisches von 2.4-Dinitro-anilin und Kaliumpyrosulfit $K_2S_2O_5$ in hochkonzentrierte Salpetersäure unter Kühlung (WITT, *B.* **42**, 2957). — Gelbweiße Blättchen (C., D.).

e) Azido-Derivat.

4-Azido-benzol-diazoniumhydroxyd-(1), p-Triazo-benzoldiazoniumhydroxyd $C_6H_5ON_5 = N_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid entsteht beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem 4-Azido-anilin (Bd. XII, S. 772) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (GRIESS, *B.* **21**, 1560). — Tribromid, Perbromid $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br_3$. Rotgelbe Spieße. — Chloroplatinat $2N_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Nadeln.

Verbindungen, die als Derivate des Schwefelanalogons des Diazobenzols $C_6H_6N_2S$ aufgefaßt werden können.

Benzoldiazothiophenyläther $C_{12}H_{10}N_2S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in eine stark alkalische Lösung von Thiophenol (Bd. VI, S. 294) (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3241; vgl. ZIEGLER, *B.* **23**, 2471). — Öl; erstarrt nicht bei —5° (H., F.). — Zersetzt sich beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung (H., F.). Beim Erwärmen in wäßr. Suspension entsteht Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) neben Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) (H., F.; vgl. Z.). Wird von Alkalien und verd. Säuren nicht verändert; mit konz. Salzsäure entstehen Benzoldiazoniumchlorid und Thiophenol (H., F.). Reagiert nicht mit β-Naphthol in alkalischer oder alkoholischer Lösung in der Kälte, erst bei schwachem Erwärmen färbt sich die Lösung ganz schwach rötlich (H., F.).

Benzoldiazophenylsulfon $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 33.

Benzoldiazoniumrhodanid $C_7H_5N_3S = C_6H_5 \cdot N(:N) \cdot S \cdot CN$ s. S. 432.

Benzoldiazothioglykolsäure $C_8H_8O_2N_2S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen einer neutralen oder essigsauren Lösung von Benzoldiazoniumchlorid in eine wäßr. Lösung von Thioglykolsäure (Bd. III, S. 244) bei gewöhnlicher Temperatur (KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908** I, 1221). — Fast farblose Nadeln (aus Äther, Benzol oder Ligroin). Fast unlöslich in Wasser; fast farblos löslich in verd. Alkalien unter Zersetzung. Verpufft bei schnellem Erhitzen; geht bei langsamem Erhitzen für sich oder in Gegenwart von Wasser in S-Phenyl-thioglykolsäure (Bd. VI, S. 313) über.

Benzoldiazoniumbenzolthiosulfonat $C_{12}H_{10}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot N(:N) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ und analoge Salze s. S. 432.

2-Chlor-benzol-diazoniumrhodanid-(1) $C_7H_4N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(:N) \cdot S \cdot CN$ s. S. 462.

3-Chlor-benzol-diazoniumrhodanid-(1) $C_7H_4N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(:N) \cdot S \cdot CN$ s. S. 463.

4-Chlor-benzol-diazothiophenyläther-(1) $C_{12}H_9N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen einer stark alkalischen Lösung von Thiophenol in eine unter Kühlung mit Natriumcarbonat versetzte Lösung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid bei 0° (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3241). — Gelbe Tafeln (aus absol. Äther). Schmilzt bei 60—62° (H., F., *B.* **28**, 3242), 71—72° (H., F., *B.* **28**, 3245), 73,5° (BAMBERGER, *B.* **29**, 468). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol; ist bei ca. 0° beständig, bei höherer Temperatur tritt allmählich Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech oder auch beim Erhitzen mit Wasser (H., F.). Wird von verd. Mineralsäuren und Eisessig nicht angegriffen, von konz. Salzsäure unter Bildung von 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und Thiophenol zerlegt (H., F.). Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen 4.4'-Dichlor-diphenylsulfid (Bd. VI, S. 327) und wenig Diphenyldisulfid (H., F.). Reagiert auch in Gegenwart von Alkali nicht mit β-Naphthol, nur beim Erwärmen tritt schwache Farbstoffbildung ein (H., F.).

4-Chlor-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_2N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 38.

4-Chlor-benzol-diazoniumrhodanid-(1) $C_7H_4N_3ClS = C_6H_4Cl \cdot N(:N) \cdot S \cdot CN$ s. S. 464.

4-Chlor-benzol-[diazonium-β-naphthalinthiosulfonat]-(1) $C_{16}H_{11}O_2N_2ClS_2 = C_6H_4Cl \cdot N(:N) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ s. S. 464.

2.4-Dichlor-benzol-diazothiophenyläther-(1) $C_{12}H_8N_2Cl_2S = C_6H_3Cl_2 \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$. Goldgelbe Blättchen; F: 55—56° (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3244).

Vgl. S. 426 bis 428.

4-Brom-benzol-diazothiophenyläther-(1) $C_{12}H_9N_2BrS = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. einer alkal. Lösung von Thiophenol auf eine wäßr. Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid (HANTZSCH, FREESE, *B.* 28, 3244). — Dunkelrotbraune Blättchen. F: 44°.

4-Brom-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_2N_2BrS = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 45.

4-Brom-benzol-diazothioacetat-(1) $C_8H_7ON_2BrS = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz von Thioessigsäure (Bd. II, S. 230) zu einer Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid unter Kühlung (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 260). — Gelbe Nädelchen (aus Äther durch Ligroin). — Bei der Einw. von alkoh. Jodlösung entsteht unter Stickstoffentwicklung und Schwefelabscheidung p-Brom-jodbenzol (Bd. V, S. 223). Die Zersetzung mit Thioessigsäure auf dem Wasserbade führt zu N'-Acetyl-N-[4-brom-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 443).

4-Brom-benzol-diazoniumrhodanid-(1) $C_7H_4N_3BrS = C_6H_4Br \cdot N(:N) \cdot S \cdot CN$ s. S. 471.

4-Brom-benzol-diazothioglykolsäure-(1) $C_8H_7O_2N_2BrS = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid in eine wäßr. Lösung von Thioglykolsäure (Bd. III, S. 244) bei gewöhnlicher Temperatur (KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* 1908 I, 1221). — Gelbe Krystalle; sehr beständig (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 274). In Wasser fast unlöslich (K. & Co.). — Beim Erhitzen mit Wasser entsteht S-[4-Brom-phenyl]-thioglykolsäure (Bd. VI, S. 331) (K. & Co.; F., CH.).

4-Brom-benzol-diazoniumbenzolthiosulfonat-(1) $C_{12}H_9O_2N_2BrS_2 = C_6H_4Br \cdot N(:N) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ und analoge Salze s. S. 471.

2.4.6-Tribrom-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_7O_2N_2Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 48.

2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumrhodanid-(1) $C_7H_2N_3Br_3S = C_6H_2Br_3 \cdot N(:N) \cdot S \cdot CN$ s. S. 477.

2-Nitro-benzol-[diazonium-α-naphthalinthiosulfonat]-(1) $C_{16}H_{11}O_4N_3S_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ s. S. 481.

4-Nitro-benzol-diazohydrosulfid-(1) $C_6H_5O_2N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SH$. — Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_6H_7O_2N_3S_2$ (vielleicht N.N'-Disulfhydryl-4-nitro-phenylhydrazin $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(SH) \cdot NH \cdot SH$). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch bestimmt. — *B.* Entsteht, neben Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-sulfid (S. 495) und Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-disulfid (S. 495), durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid unter Eiskühlung; man verreibt den abgesaugten und mit Eiswasser gewaschenen Niederschlag mit kaltem Ammoniak, worin die Nebenprodukte unlöslich sind, und filtriert in stark gekühlte Essigsäure (BAMBERGER, KRAUS, *B.* 29, 279, 284). — Ponceaurote, metallisch glänzende Nadeln (aus Aceton + Eiswasser). F: 86° (Zers.). Sehr leicht löslich in kaltem Aceton, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig. Löslich in Alkalien und Ammoniak mit tiefroter Farbe. Zerfällt beim Schmelzen, beim Erwärmen mit Alkohol oder bei längerem Kochen mit Ligroin in Schwefel, 4-Nitro-anilin, 4-Nitro-phenylhydrazin und Bis-[4-nitro-phenyl]-disulfid (Bd. VI, S. 340); beim Erwärmen mit Benzol entsteht neben diesen Verbindungen noch 4-Nitrodiphenyl (Bd. V, S. 583). Ist in neutraler Lösung luftbeständig; zerfällt aber beim Leiten von Luft durch die ammoniakalische Lösung in Schwefel, Stickstoff und Bis-[4-nitro-phenyl]-disulfid; dieselben Produkte entstehen bei der Einw. alkoh. Jodlösung auf die Lösung in Aceton unter Kühlung. Reagiert weder direkt noch nach dem Ansäuern mit alkal. Lösungen von Phenolen. Die alkoh. Lösung scheidet auf Zusatz von Mercurichlorid einen hellorangegelben, krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $Hg_3(C_6H_4O_2N_3S_2)_2$ ab.

4-Nitro-benzol-diazothiophenyläther-(1) $C_{12}H_9O_2N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung der berechneten Menge Thiophenol (HANTZSCH, FREESE, *B.* 28, 3245). Bei vorsichtigem Erwärmen einer alkal. Lösung von Natrium-[4-nitro-benzolisodiazotat] mit der berechneten Menge Thiophenol in Alkohol (H., F., *B.* 28, 3246). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 96—97°. Leicht löslich in Benzol, Ligroin und Äther, schwer in kaltem Alkohol. Ist bei 0° in reinem Zustand ziemlich lange beständig. Verpufft beim Erhitzen lebhaft. Bei der Einw. von Brom entsteht 4-Nitro-benzoldiazoniumperbromid.

4-Nitro-benzol-diazophenylsulfon-(1) $C_{12}H_9O_4N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 57.

4-Nitro-benzol-[diazo-(4-nitro-phenyl)-sulfon]-(1) $C_{12}H_8O_6N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ s. S. 57.

4-Nitro-benzol-diazothioacetat-(1) $C_8H_7O_3N_3S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Zusatz von wäßr. Thioessigsäure zu einer schwach sauren Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid unter Kühlung (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 254; vgl. F., *B.* 39,

1065). — Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform durch Ligroin). Verpufft beim Erhitzen; leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Thioessigsäure, schwer in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Alkalien und Säuren (F., CH.). — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol als Hauptprodukt Nitrobenzol (F., CH.). Bei der Einw. einer alkoh. Jodlösung entsteht p-Jod-nitrobenzol (Bd. V, S. 253) neben Nitrobenzol und einer schwefelhaltigen, bei 125° schmelzenden Verbindung (F., CH.). Mit alkal. β-Naphthollösung tritt keine Farbstoffbildung ein (F., CH.). Beim Erwärmen mit Thioessigsäure entsteht als Hauptprodukt N'.N'-Diacetyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 478) neben etwas 4-Nitro-acetanilid (Bd. XII, S. 719), daneben bilden sich je nach den Reaktionsbedingungen N'-Acetyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 478) und wahrscheinlich auch N.N'.N'-Triacetyl-N-[4-nitro-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 479) (F., CH.; vgl. F.).

4-Nitro-benzol-diazothioglykolsäure-(1) $C_8H_7O_4N_3S = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Zusatz von Thioglykolsäure zu einer mit etwas Natriumacetat versetzten Lösung von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid bei 0° (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* 28, 264). — Gelbe Krystalle (aus Äther oder Chloroform). Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin. Ist beständig. — Durch Kochen mit Wasser entsteht S-[4-Nitro-phenyl]-thioglykolsäure (Bd. VI, S. 340). — $NaC_8H_6O_4N_3S$. Bräunlichgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser mit hellgelber Farbe.

Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-disulfid $C_{12}H_8O_4N_6S_2 = [O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot S-]_2$. *B.* Entsteht, neben Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-sulfid (s. u.) und dem Additionsprodukt von 4-Nitro-benzol-diazohydrosulfid-(1) mit Schwefelwasserstoff $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot SH + H_2S$ (S. 494), bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1); man behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Ammoniak und extrahiert das Ungelöste mit wenig kaltem Aceton, welches das Disulfid auflöst (BAMBERGER, KRAUS, *B.* 29, 284). — Hell schwefelgelbe Blättchen oder Nädelchen (aus Aceton + Eiswasser); goldgelbe, bronzeglänzende Nädelchen (aus Äther). Schmilzt bei 120—123° unter Zersetzung. Ist nicht explosiv. Ziemlich leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Benzol. — Zerfällt bei längerem Kochen mit Benzol in Stickstoff, Schwefel, Bis-[4-nitro-phenyl]-disulfid und 4-Nitro-diphenyl.

Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-sulfid $C_{12}H_8O_4N_6S = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N)_2S$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte, nahezu neutrale Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid unter Eiskühlung und dauerndem Schütteln (BAMBERGER, KRAUS, *B.* 29, 276). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Aceton + Eiswasser). In trocknem Zustande stark explosiv. Verpufft bei 89°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in den meisten organischen Solvenzien in der Kälte. Unlöslich in kaltem Ammoniak. — Wird in Acetonlösung durch wenig Natronlauge intensiv violettrot gefärbt. Bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine eiskalte, mit etwas Schwefelsäure versetzte wäßrige Suspension des Sulfids entstehen Bis-[4-nitro-benzoldiazo]-disulfid (s. o.) und das Schwefelwasserstoff-additionsprodukt des 4-Nitro-benzol-diazohydrosulfids-(1) $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot SH + H_2S$ (S. 494). Liefert bei der Einw. von Benzol Stickstoff, Schwefel, 4-Nitro-diphenyl und wenig Bis-[4-nitro-phenyl]-disulfid; in analoger Weise verläuft die Reaktion mit Toluol. Beim Eintragen in Pyridin entsteht 2-[4-Nitro-phenyl]-pyridin (Syst. No. 3083). Reagiert in alkal. Lösung mit α-Naphthol, β-Naphthol und Resorcin unter Farbstoffbildung.

2. Diazo-Verbindungen $C_7H_8ON_2$.

1. ***2-Diazo-1-methyl-benzol, 2-Diazo-toluol, o-Diazo-toluol*** $C_7H_8ON_2$.

o-Toluoldiazoniumhydroxyd $C_7H_8ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) in eine Mischung von salpetersaurem o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) mit Wasser (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 450) oder in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von o-Toluidin in Alkohol (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* 9, 394; BROMWELL, *Am.* 19, 563). Durch Behandlung von o-Toluidin in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (ERDMANN, *A.* 272, 146; WYNNE, *Soc.* 61, 1072) oder in verd. Schwefelsäure mit Alkalinitrit (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 769; CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] 40, 109). Durch Einw. von Amylnitrit auf o-Toluidin in absol. Alkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Salpetersäure (KNOEVENAGEL, *B.* 28, 2050, 2055, 2058). Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) auf Di-o-tolyl-quecksilber (Syst. No. 2340) neben (nicht näher beschriebenem) o-Tolylquecksilbernitrat und etwas o-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 317) (KUNZ, *B.* 31, 1529). — *Darstellung von o-Toluoldiazoniumsalzen in fester Form* (vgl. auch die Angaben bei den einzelnen Salzen). Zur Darstellung des Chlorids löst man 1 g o-Toluidin in 2 g absol. Alkohol, leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, trägt den so dargestellten Krystallbrei des salzsauren o-Toluidins allmählich in ein gekühltes Gemisch von $1^1/_2$ g Amylnitrit und $1^1/_2$ g absol. Alkohol ein, wobei die Reaktionstemperatur zwischen —6° und +4° liegen soll, und

Vgl. S. 426 bis 428.

fällt das o-Toluoldiazoniumchlorid durch Versetzen der klaren Reaktionslösung mit gekühltem absol. Äther (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2055). Zur Darstellung des Sulfats löst man 25 g o-Toluidin in 250 g gewöhnlichem Alkohol, gibt tropfenweise unter Schütteln 25 g konz. Schwefelsäure hinzu und leitet unter Kühlung aus Salpetersäure und Arsenik entwickelte nitrose Gase 1—2 Stdn., bis zum Ausfällen des Sulfates, ein (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 394; BROMWELL, *Am.* **19**, 563). Man trägt 20 g Amylnitrit unter Kühlung in die vorsichtig mit 30 g konz. Schwefelsäure versetzte und abgekühlte Lösung von 15 g o-Toluidin in 150 g absol. Alkohol ein und fällt durch Äther (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2050; vgl. HAUSSER, MULLER, *Bl.* [3] **9**, 353). Zur Darstellung des Nitrats löst man 4 g o-Toluidin-nitrat in 35 g absol. Alkohol, säuert mit konz. Salpetersäure an und fügt 4 g Amylnitrit hinzu; beim Abkühlen der warmen Lösung krystallisiert das Salz direkt oder nach Zusatz von Äther aus (KNOE., *B.* **28**, 2058). — *Chemisches Verhalten* s. unten. — Chlorid $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* und *Darst.* s. S. 495. Weiße Säulen. Äußerst zersetzlich und sehr hygroskopisch; hält sich sogar in trockner Luft im Dunkeln nur kurze Zeit; bald tritt citronengelbe, dann rotbraune Färbung und schließlich eine stürmisch verlaufende Zersetzung ein (KNOE., *B.* **28**, 2055). Über Zersetzung in wäßr. Lösung s. S. 497. Schmilzt und verpufft beim Erhitzen (KNOE.). Löslich in Chloroform, Eisessig und Aceton; wird aus Eisessig durch wasserfreien Äther gefällt (KNOE.). — Bromid. *B.* Man stellt durch Zufügen von Brom zu einer wäßr. Lösung eines o-Toluoldiazoniumsalzes o-Toluoldiazoniumperbromid dar und mischt es mit o-Tolylhydrazin in absol. Alkohol oder in Eisessig bei 0° (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 960). Schwachgelbe Prismen (aus absol. Alkohol durch absol. Äther). Zerfließt rasch an feuchter Luft; sehr leicht löslich in kaltem Alkohol. — Dichloridjodid $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot Cl_2I$. *B.* Man gibt zu einer o-Toluoldiazoniumchloridlösung die äquimolekulare Menge trocknes oder gelöstes Chlorjod (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes feinkrystallinisches Pulver. F: 75° (Zers.); wenig beständig; gibt leicht Jod ab. — Perchlorat. *B.* Beim Diazotieren von salzsaurem o-Toluidin mit Natriumnitrit in Gegenwart von Überchlorsäure (K. A. HOFMANN, ARNOLDI, *B.* **39**, 3147). Nadeln. 1 Tl. löst sich in 122 Tln. Wasser von 0°; das ätherfeuchte Salz explodiert äußerst heftig schon bei leisem Druck. — Sulfat $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* und *Darst.* s. S. 495, 496. Weiße Nadeln. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Methylalkohol, etwas schwerer in Äthylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Aceton, Benzol und Nitrobenzol (KNOE., *B.* **28**, 2051). Kann im Dunkeln einige Tage aufbewahrt werden (HAUSSER, MULLER, *Bl.* [3] **9**, 357). Zerfließt sehr schnell an der Luft und zersetzt sich schnell auch in trockner Luft; verpufft beim Erhitzen, kann durch Schlag zur Explosion gebracht werden (KNOE.). — Nitrat. *B.* und *Darst.* s. S. 495, 496. Weiße Nadeln (aus Alkohol durch Äther). Ist in trocknem Zustande höchst explosiv; läßt sich mehrere Tage fast unverändert aufbewahren und zerfließt nicht an der Luft; sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht in Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol (KNOE., *B.* **28**, 2058). — α-Naphthalinthiosulfonat $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 171) in mäßig konzentrierten Lösungen (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 393; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Gelber krystallinischer Niederschlag; beständig bei gewöhnlicher Temperatur; zersetzt sich bei 86,5° (T., E.). — β-Naphthalinthiosulfonat $C_7H_7 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der des vorangehenden Salzes (T., E.; vgl. D., H.). Gelbe Nadeln. Beständig bei gewöhnlicher Temperatur; F: 92,5° (Zers.) (T., E.).

o-Toluol-normaldiazohydroxyd, o-Toluol-syn-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2$ =
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N$
$HO \cdot N$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kaliumsalz. *B.* Man löst 10 g o-Toluidin in 2,7 g konz. Salzsäure und 15 g Wasser, versetzt den beim Abkühlen entstehenden Brei mit 6,6 g Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung bei 0°, läßt stehen, bis Natriumacetat keine Trübung mehr gibt, und trägt die abfiltrierte Lösung in eine Lösung von 300 g Ätzkali in 200 g Wasser bei 0° ein (STINGELIN, Dissertation [Zürich 1896], S. 33). Niederschlag. Geht beim Erhitzen mit starker Kalilauge auf 120—130° in das Isodiazotat (s. u.) über.

o-Toluol-isodiazohydroxyd, o-Toluol-anti-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2$ =
$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N$
$N \cdot OH$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kaliumsalz. *B.* Man trägt 1 Tl. einer 25%igen o-Toluoldiazoniumchloridlösung in 4 Tle. 66,6%ige Kalilauge ein und erhitzt möglichst schnell auf 110—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662; vgl. STINGELIN). Krystallinisch (B. A. S. F.). Sehr leicht löslich in Wasser (STINGELIN).

Chemisches Verhalten des o-Diazo-toluols.

Beim Glühen von (nicht näher beschriebenem) o-Toluoldiazoniumchloroplatinat, gemischt mit Sand, erhält man o-Chlor-toluol (Bd. V, S. 290) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **156**, 79).

Vgl. S. 426 bis 428.

Beim Behandeln des Kalium-o-toluolisodiazotats mit alkal. Kaliumferricyanidlösung tritt Oxydation zu o-Tolylnitramin (o-Diazotoluolsäure, Syst. No. 2219) ein (STINGELIN). Die Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydullösung auf o-Toluoldiazoniumchlorid führt zur Bildung von o.o'-Azotoluol (S. 61) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 127). o-Toluoldiazoniumchlorid gibt bei Behandlung mit Kaliumferrocyanidlösung neben einem roten Öl o-Toluol-azo-o.o-ditolyl (S. 84) (EHRENPREIS, *C.* **1907** I, 1789). Bei der Einw. einer salzsauren Lösung von 2 Mol.-Gew. Zinnchlorür auf o-Toluoldiazoniumchlorid unter Kühlung entsteht o-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 496) (GALLINEK, v. RICHTER, *B.* **18**, 3175). Tropft man zu einer sauren o-Toluoldiazoniumsulfatlösung allmählich eine Lösung von $^1/_2$ Mol.-Gew. Zinnchlorür, so erhält man unter Stickstoffentwicklung (nicht rein isoliertes) o-Azido-toluol, o-Toluidin, o-Kresol (Bd. VI, S. 349), o-Chlor-toluol (Bd. V, S. 290) und Toluol (CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 109, 111). o-Toluoldiazoniumchlorid liefert nach 4-tägigem Stehen seiner mit Soda neutralisierten Lösung bei 0° als Hauptprodukt Bis-o-toluolazo-o-kresol (S. 133), daneben etwas Indazol (Syst. No. 3473) (NOELTING, *B.* **37**, 2574). Beim Erwärmen von o-Toluoldiazoniumsalzen mit Wasser wird unter Stickstoffabspaltung o-Kresol erhalten (KEKULÉ, *B.* **7**, 1006; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 769; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 450). Zur Geschwindigkeit dieser Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen vgl.: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1422; **83**, 471; EULER, *A.* **325**, 301, 303. Einfluß des Lichts auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des o-Toluoldiazoniumchlorids in wäßr. Lösung: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675. Geschwindigkeit der Zersetzung von o-Toluoldiazoniumsulfat in wäßr. Lösung: HAUSSER, MULLER, *Bl.* [3] **9**, 357. Beim Eintröpfeln einer gekühlten, möglichst konz. o-Toluoldiazoniumsulfatlösung in siedende konzentrierte Flußsäure entsteht als Hauptprodukt o-Fluortoluol (Bd. V, S. 290) (HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 238; HO., *R.* **25**, 331; SWARTS, *C.* **1908** I, 1046) und als Nebenprodukt o-Kresol (SWARTS, *R.* **27**, 120). Beim Erhitzen von o-Toluoldiazoniumchloridlösung mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure erhält man o-Chlortoluol und o-Kresol (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* **18**, 1939). Hauptsächlich o-Chlor-toluol erhält man neben o-Kresol bei der Einw. von salzsaurer Cuprochloridlösung auf eine Lösung von o-Toluoldiazoniumchlorid (SANDMEYER, *B.* **17**, 2651; BEHREND, NISSEN, *A.* **269**, 393; ERDMANN, *A.* **272**, 145; WYNNE, *Soc.* **61**, 1072), wobei intermediär eine rotbraune feste, bei ca. 27° zerfallende Kupferchlorür-Diazoverbindung auftritt (ERDMANN). o-Chlor-toluol ist auch Hauptprodukt beim Versetzen einer salzsauren o-Toluoldiazoniumchloridlösung mit fein verteiltem Kupfer (GATTERMANN, *B.* **23**, 1221; ULLMANN, *B.* **29**, 1879 Anm.). o-Chlortoluol entsteht auch bei der Elektrolyse einer mit Cuprichlorid versetzten Lösung von o-Toluoldiazoniumchlorid an Kupferelektroden unter Eiskühlung (VOTOČEK, ZENIŠEK, *Z. El. Ch.* **5**, 486). Aus o-Toluoldiazoniumsalz erhält man durch Einw. von Cuprobromid o-Bromtoluol (Bd. V, S. 304) (FEITLER, *Ph. Ch.* **4**, 72; BOURGEOIS, *B.* **28**, 2322; ACREE, *B.* **37**, 994). o-Toluoldiazoniumsalze (Sulfat, Nitrat) geben beim Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu ihrer Lösung o-Jod-toluol (Bd. V, S. 310) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **158**, 347; MABERY, ROBINSON, *Am.* **4**, 101). Auch durch sehr verd. Kaliumjodidlösung wird o-Toluoldiazoniumsulfat in o-Jod-toluol übergeführt (HANTZSCH, SPEAR, *B.* **33**, 2541). Eine o-Toluoldiazoniumsalzlösung liefert bei der Einw. von Natriumsulfid o-Tolylmercaptan (Bd. VI, S. 370) und o.o-Ditolylsulfid (Bd. VI, S. 371) (PURGOTTI, *G.* **20**, 30). Nach F. H. S. MÜLLER, *B.* **12**, 1348 lassen sich o-Toluoldiazoniumsalze durch schweflige Säure in o-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 83) überführen. Durch Sättigen einer gekühlten, stark schwefelsauren o-Toluoldiazoniumsulfatlösung mit Schwefeldioxyd und Zusatz von feinverteiltem Kupfer sowie durch Versetzen einer schwefelsauren o-Toluoldiazoniumsulfatlösung mit Kupferpulver und dann mit Natriumdisulfitlauge erhält man o-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 8) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1140; BAYER & Co., D. R. P. 95830; *C.* **1898** I, 813). Gießt man eine kalte Lösung von o-Toluoldiazoniumchlorid in eine kaltgesättigte eisgekühlte Lösung von überschüssigem Natriumsulfit ein, neutralisiert die warme Lösung des so gebildeten (nicht näher beschriebenen) toluoldiazosulfonsaurem Natriums $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N \cdot SO_3Na$ vorsichtig mit Salzsäure, säuert mit Essigsäure an und entfärbt mit Zinkstaub, so erhält man o-tolylhydrazin-β-sulfonsaures Natrium (Bd. XV, S. 504), das bei Behandlung mit rauchender Salzsäure o-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 496) abspaltet (E. FISCHER, BÖSLER, *A.* **212**, 338; vgl. E. FI., *A.* **190**, 78; GALLINEK, v. RICHTER, *B.* **18**, 3175). Beim Behandeln von o-Toluoldiazoniumchloridlösung mit Cupronatriumthiosulfat $Cu_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 + 6H_2O$ entsteht o.o-Ditolylsulfid (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 3968). Eine o-Toluoldiazoniumchloridlösung liefert beim Eintragen in verd. Natronlauge bei ca. —10° neben sehr wenig Indazol (Syst. No. 3473) als Hauptprodukt Indiazon-o-tolylhydrazon (3-o-Toluolazo-indazol) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3568) (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 339). Beim Eintragen einer o-Toluoldiazoniumchloridlösung in sehr konz. Kalilauge bei 0° erhält man einen gelben Niederschlag, der sich sogleich wieder löst, worauf sich bald Kalium-o-toluolnormaldiazotat abscheidet (STINGELIN, Dissertation [Zürich 1896], S. 33). Rührt man eine o-Toluoldiazoniumchloridlösung in überschüssige sehr konz. Kalilauge ein und erhitzt möglichst schnell auf 110—120°, so erhält man

$C_6H_4\!<\!\overset{C(=N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}{N=N}\!>$ (Formel: C=N·NH·C_6H_4·CH_3; N; N)

Vgl. S. 426 bis 428.

Kalium-o-toluolisodiazotat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662; vgl. STINGELIN).

Beim Behandeln von festem o-Toluoldiazoniumchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid erfolgt keine Bildung von Phenyltolyl; es entsteht nur o-Chlor-toluol (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 1998). Bei der Umsetzung von o-Toluoldiazoniumacetat mit dem gelben Kaliumsalz der Isoform des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 344) in wäßr. Lösung entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$ (s. u.) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 627; P., *G.* **39** II, 537). Bei der Zersetzung des trocknen o-Toluoldiazoniumsulfats mit absol. Methylalkohol entsteht Methyl-o-tolyl-äther (Bd. VI, S. 352) neben einer äußerst geringen Menge Toluol (BROMWELL, *Am.* **19**, 561). Äthylalkohol gibt bei der Einw. auf o-Toluoldiazoniumsulfat Äthyl-o-tolyläther (Bd. VI, S. 352) (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 394). o-Toluoldiazoniumperbromid (dargestellt durch Zusatz von Natriumbromid und Bromwasser zur wäßr. Lösung des Sulfats) gibt bei der Zersetzung mit absol. Alkohol o-Brom-toluol (WROBLEWSKI, *A.* **168**, 171) neben anderen Produkten (KÖRNER, *G.* **4**, 345; *J.* **1875**, 334). Läßt man eine o-Toluoldiazoniumchloridlösung in eine etwa 60° warme alkalische Lösung von Thiophenol (Bd. VI, S. 294) einfließen, so resultiert Phenyl-o-tolyl-sulfid (Bd. VI, S. 371) (ZIEGLER, *B.* **23**, 2471; WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 416). Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Acetoxim in Gegenwart von Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$ (s. u.) (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 877; vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BR., F., M., *A.* **353**, 238). Bei der Einw. von Kaliumcuprocyanid auf o-Toluoldiazoniumchloridlösung bildet sich o-Tolunitril (Bd. IX, S. 466) (CAHN, *B.* **19**, 756). Beim Versetzen einer o-Toluoldiazoniumsulfatlösung mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumcyanat und mit Kupferpulver entsteht o-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 812) (GATTERMANN, CANTZLER, *B.* **23**, 1226; **25**, 1086). Mit Kaliumcuprorhodanid gibt o-Toluoldiazoniumchloridlösung o-Tolylrhodanid (Bd. VI, S. 372) (THURNAUER, *B.* **23**, 771). Durch Mischen der Lösungen von o-Toluoldiazoniumchlorid und äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) und gelindes Erwärmen des Reaktionsgemisches wird Äthylxanthogensäure-o-tolylester (Bd. VI, S. 372) gebildet, der durch alkoh. Kalilauge zu o-Tolylmercaptan (Bd. VI, S. 370) verseift werden kann (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 188; BOURGEOIS, *R.* **18**, 447). Zur Einw. von benzolthiosulfonsaurem sowie p-toluolthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 81, 114) auf o-Toluoldiazoniumchlorid vgl.: TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 391, 392; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 268. o-Toluoldiazoniumchlorid gibt, mit m-Toluidin gekuppelt, einen Niederschlag von o-Toluol-azo-m-toluidin (S. 348) und o.m'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228); die Menge des letzteren wird am größten, wenn die mit Soda oder Natriumdicarbonat versetzte Diazoniumsalzlösung zu einer Lösung von m-Toluidin in Pyridin gegeben wird (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 447). o-Toluoldiazoniumchlorid gibt beim Kuppeln mit p-Toluidin in Gegenwart von Natriumdicarbonat sehr wenig o.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228); daneben bilden sich als sekundäre Produkte o-Toluol-azo-o-kresol (S. 131) und Bis-o-toluol-azo-o-kresol (S. 133); beim Kuppeln in Gegenwart von Natriumacetat entsteht etwas mehr o.p'-Diazoaminotoluol und daneben p-Toluol-azo-o-kresol (S. 131); o-Toluol-azo-p-toluidin entsteht in keinem Fall (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 428).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus o-Diazo-toluol.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$, vielleicht o-Toluolazo-phenyldinitromethan $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537. — *B.* Aus o-Toluoldiazoniumacetat und dem gelben Kaliumsalz der Isoform des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 344) in wäßr. Lösung (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 627). — Gelbes Pulver. F: 58° (Zers.); sehr leicht löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol und Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure unter Grünfärbung (P., CH.). — Bei der Einw. von feuchtem Äther entsteht [α-Nitro-benzal]-4-nitro-2-methyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 505) (P., CH.; P., *G.* **39** II, 541).

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und Acetoxim in Gegenwart von Natronlauge (BR., F., M., *B.* **39**, 877). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 89°. Löslich in Benzol, Aceton, Ligroin. Reaktion mit Eisenchlorid grünblau.

Substitutionsprodukte des o-Diazo-toluols.

5-Brom-toluol-diazoniumperbromid-(2) $C_7H_6N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt salzsaures o-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 496) in konz. Salzsäure mit Brom bei 0°, filtriert vom ausgeschiedenen 5-Brom-2-hydrazino-toluol (Bd. XV, S. 505) ab und läßt auf das Filtrat weiter Brom einwirken (L. MICHAELIS, *B.* **26**, 2193). — Gelbrote Nädelchen (aus Aceton durch Äther). — Wird durch Ammoniak in 5-Brom-2-azido-toluol (Bd. V, S. 350) übergeführt.

CH_3
$\cdot N(:N)\cdot Br_3$
Br·

Vgl. S. 426 bis 428.

3.5 - Dibrom - toluol - diazoniumhydroxyd - (2) $C_7H_6ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das neutrale Chlorid entsteht beim Diazotieren von salzsaurem 3.5-Dibrom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 840) mit Amylnitrit in alkoh. Lösung; bei Anwesenheit von überschüssigem Chlorwasserstoff bildet sich das saure Chlorid, das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther in das neutrale Chlorid übergeführt wird (HANTZSCH, *B.* **30**, 2344). — Das neutrale Chlorid $C_7H_5Br_2 \cdot N_2 \cdot Cl$ wandelt sich in alkoh. Lösung in Chlorbromtoluol-diazoniumbromid um; bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff entsteht Dichlortoluoldiazoniumbromid; sättigt man eine gekühlte alkoholische Lösung von 3.5-Dibrom-toluol-diazoniumchlorid-(2) mit Chlorwasserstoff und erwärmt schließlich zum Sieden, so entsteht 3.5-Dichlortoluol (Bd. V, S. 296) (HA.; vgl. auch HA., SMYTHE, *B.* **33**, 512). Das Sulfat gibt bei der Belichtung in verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen in $63^0/_0$iger Schwefelsäure 3.5-Dibrom-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 360) (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 55, 56). — $3\,C_7H_5Br_2 \cdot N_2 \cdot Cl + HCl$. Leicht lösliche Nadeln von stark saurer Reaktion (HA.).

CH₃ · N(:N)·OH · Br · Br (Formel)

5 - Nitro - 2 - diazo - 1 - methyl - benzol, 5 - Nitro - 2 - diazo - toluol $C_7H_7O_3N_3$.

5-Nitro-toluol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_7H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen: Durch Diazotierung von 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2978) oder Natriumnitrit und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **20**, 199). Das Nitrat erhält man, wenn man 5 g 5-Nitro-2-amino-toluol mit 10 g $62^0/_0$iger Salpetersäure anrührt, mit 5,5 g Amylnitrit in 20 g absol. Alkohol unter Eiskühlung diazotiert und die klare Lösung erst mit 30 ccm Alkohol, dann mit Äther versetzt (BAMBERGER, *B.* **28**, 241 Anm. 2). — Beim Hinzufügen von salzsaurer Kupferchlorürlösung zu 5-Nitro-toluol-diazoniumsulfat-(2) erhält man 4.4'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diphenyl (Bd. V, S. 609), 6-Chlor-3-nitro-toluol (Bd. V, S. 329) und 4.4'-Dinitro-2.2'-dimethyl-azobenzol (S. 63) (ULLMANN, FRENTZEL, *B.* **38**, 729; vgl. GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* **20**, 199). Läßt man 5-Nitro-toluol-diazoniumacetat-(2) in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich reichlich 5-Nitro-indazol (Syst. No. 3473) (NOELTING, *B.* **37**, 2563, 2584). Beim Erhitzen von 5-Nitro-2-diazo-toluol in mineralsaurer Lösung entsteht nur 5-Nitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 366) (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2978; vgl. N.). — Nitrat $C_7H_6(NO_2) \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. Strohgelbe Nadeln. Verpufft bei 97° (BA.).

CH₃ · N(:N)·OH · O₂N (Formel)

5-Nitro-toluol-isodiazohydroxyd-(2), 5-Nitro-toluol-anti-diazohydroxyd-(2) $C_7H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, und seine Salze. *B.* Man rührt 15 g 5-Nitro-2-amino-toluol mit 35 g $36^0/_0$iger Salzsäure an, diazotiert bei 0° mit 7,5 g Natriumnitrit, läßt die filtrierte Lösung in ein auch von außen mit Eis gekühltes Gemisch von 300 g $60^0/_0$iger Kalilauge und 300 g Eis langsam einfließen, filtriert nach 1—2 Stunden das Kalium-[5-nitro-toluol-isodiazotat-(2)] ab und versetzt seine Lösung mit verd. Essigsäure (SEITZ, Dissertation [Zürich 1895], S. 36, 38). — Gelbweißer Krystallbrei. Verpufft im Schmelzröhrchen bei 40°. — Durch Oxydation des Kaliumsalzes mit alkal. Kaliumferricyanidlösung gelangt man zu 4-Nitro-2-methyl-phenylnitramin (Syst. No. 2219). — Kaliumsalz $KC_7H_6O_3N_3$. Strohgelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). — Silbersalz. $AgC_7H_6O_3N_3$. Hellgelbe Flocken.

CH₃ · N · N·OH · O₂N (Formel)

5-Nitro-toluol-diazomethyläther-(2) $C_8H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N{:}N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silber-[5-nitro-toluol-isodiazotat-(2)] (s. o.) beim Stehen mit Methyljodid in absol. Äther unter Eiskühlung im Dunkeln (BAMBERGER, *B.* **28**, 241). — Schwach strohgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 94°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

3.5 - Dinitro - toluol - diazoniumperbromid - (2) $C_7H_5O_4N_4Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 10 g 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 726) in 60 ccm nicht zu stark gekühlte Salpetersäure (D: 1,51) ein, erwärmt die Lösung auf 45—50° bis zur beginnenden Gasentwicklung, kühlt rasch wieder auf 0—5° ab, gibt viel Eis zu und führt das in der Lösung enthaltene 3.5-Dinitro-toluol-diazoniumnitrat-(2) durch 14 g Brom, gelöst in einer Lösung von 12 g Kaliumbromid, in das Perbromid über (ZINCKE, MALKOMESIUS, *A.* **339**, 223). Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man die Aminotoluolsulfonsäure in der Salpetersäure möglichst kalt (bei —10° bis 0°) löst, zu der Lösung des entstandenen 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylnitramins (Syst. No. 2219) Eis gibt, langsam eiskalte Natriumnitritlösung zufließen läßt und nach neuer Verdünnung mit Eiswasser mit Brombromkaliumlösung fällt (Z., M.). — Hellrotes krystallinisches Pulver. F: 64° (Verpuffung). — Liefert beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig 2-Brom-3.5-dinitro-toluol (Bd. V, S. 346), mit Ammoniak 3.5-Dinitro-2-azido-toluol (Bd. V, S. 350).

CH₃ · N(:N)·Br₃ · O₂N · NO₂ (Formel)

Vgl. S. 426 bis 428.

Verbindungen, die als Derivate des Schwefelanalogons des o-Diazo-toluols $C_7H_8N_2S$ aufgefaßt werden können.

o-Toluoldiazonium-α- und -β-naphthalinthiosulfonate $C_{17}H_{14}O_2N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ s. S. 496.

2. ***3-Diazo-1-methyl-benzol, 3-Diazo-toluol, m-Diazo-toluol*** $C_7H_8ON_2$. Bekannt nur in Form von Salzen des m-Toluoldiazoniumhydroxyds $C_7H_8ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$. *B.* und *Darst.* Das Nitrat erhält man analog dem Benzoldiazoniumnitrat (S. 432) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 443). Das Sulfat erhält man, wenn man 18 g m-Toluidin in 200 ccm absol. Alkohol löst, ca. 20 g konz. Schwefelsäure zufügt und durch die gekühlte Lösung nitrose Gase (aus Salpetersäure und Arsenik) leitet (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 396). — Durch Eintragen einer m-Toluoldiazoniumchloridlösung in ammoniakalische Kupferoxydullösung wird m.m'-Azotoluol (S. 64) gebildet (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 127). Durch Behandeln einer m-Toluoldiazoniumchloridlösung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung läßt sich m-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 506) herstellen (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 841). Einw. von Kaliumferrocyanidlösung auf m-Toluoldiazoniumchlorid: EHRENPREIS, *C.* **1907** I, 1789. m-Toluoldiazoniumsalze geben beim Verkochen mit Wasser m-Kresol (Bd. VI, S. 373) (vgl. STAEDEL, *B.* **18**, 3443). Zur Geschwindigkeit dieser Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen vgl.: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1424; **83**, 471; EULER, *A.* **325**, 302, 303. Einfluß des Lichts auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des m-Toluoldiazoniumchlorids in wäßr. Lösung: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675. Geschwindigkeit der Zersetzung von m-Toluoldiazoniumsulfat in wäßr. Lösung: HAUSSER, MULLER, *Bl.* [3] **9**, 355. Beim Eintröpfeln einer gekühlten, möglichst konz. m-Toluoldiazoniumsulfatlösung in siedende konzentrierte Flußsäure entsteht m-Fluor-toluol (Bd. V, S. 290) (HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 238; HO., *R.* **25**, 331). m-Toluoldiazoniumchlorid läßt sich nach dem SANDMEYERschen Verfahren (S. 437) in m-Chlor-toluol (Bd. V, S. 291) überführen (vgl. REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* **33**, 2505). Beim Eintragen einer kalten m-Toluoldiazoniumbromidlösung in eine auf 100° gehaltene wäßr. Lösung von Cuprobromid, Kaliumbromid und Bromwasserstoffsäure erhält man m-Brom-toluol (Bd. V, S. 305) neben m-Kresol (ACREE, *B.* **37**, 994). Durch Jodwasserstoffsäure wird m-Toluoldiazoniumnitrat in m-Jod-toluol (Bd. V, S. 311) übergeführt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* **158**, 349). Bei 1/2—1-tägigem Einleiten von Schwefeldioxyd in eine gut gekühlte m-Toluoldiazoniumsalzlösung entsteht 4-m-Toluolazo-3-methyl-phenylhydrazin-β-sulfonsäure (S. 422) (TROEGER, HILLE, *J. pr.* [2] **68**, 299; TROE., HI., VASTERLING, *J. pr.* [2] **72**, 511; TROE., SCHAUB, *Ar.* **244**, 302; TROE., WARNECKE, SCH., *Ar.* **244**, 312; TROE., PUTTKAMMER, *B.* **40**, 206). Leitet man in eine einen sehr großen Säureüberschuß enthaltende m-Toluoldiazoniumsalzlösung unter Kühlung nicht zu lange Schwefeldioxyd und behandelt dann die Lösung mit Kupferpulver, so erhält man in geringer Ausbeute m-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) (TROE., HI., *J. pr.* [2] **68**, 297; **71**, 207). Nach F. H. S. MÜLLER, *B.* **12**, 1348 können m-Toluoldiazoniumsalze in m-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 94) übergeführt werden; vgl. indessen GRIFFIN, *Am.* **19**, 177. Bei der Zersetzung des trocknen m-Toluoldiazoniumsulfats mit absol. Alkohol entsteht Äthyl-m-tolyl-äther (Bd. VI, S. 376) (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 396). Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und Acetoxim in Gegenwart von Natronlauge entsteht die Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$ (s. u.) (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 876; vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BR., F., M., *A.* **353**, 238). Durch Vermischen der Lösungen von m-Toluoldiazoniumchlorid und von Kaliumäthylxanthogenat und vorsichtiges Erwärmen des Reaktionsgemischs entsteht Äthylxanthogensäure-m-tolylester (Bd. VI, S. 388), der durch alkoh. Kalilauge zu m-Tolylmercaptan (Bd. VI, S. 388) verseift werden kann (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 189; BOURGEOIS, *R.* **18**, 447). Beim Zusammenbringen von m-Toluoldiazoniumchlorid mit Anilin in Gegenwart von Natriumacetat oder -dicarbonat entsteht nur 3-Methyldiazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 403). Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat oder anderen Säure abstumpfenden Mitteln entsteht vorwiegend o.m'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228), daneben wenig m-Toluolazo-o-toluidin (S. 345) (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 444). Kuppelt man in analoger Weise mit m-Toluidin, so entstehen zu je 50% m.m'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) und m-Toluol-azo-m-toluidin (S. 348); trägt man dagegen festes m-Toluoldiazoniumnitrat in eine gekühlte Lösung der berechneten Menge m-Toluidin in Pyridin ein, so kann man nur m.m'-Diazoaminotoluol in schlechter Ausbeute isolieren (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 442, 444). Die Kupplung mit p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat oder -dicarbonat führt nur zu m.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 424). — Sulfat $C_7H_7\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Weiße Täfelchen. Rötet sich an der Luft; sehr zersetzlich (REMSEN, ORNDORFF, *A.* **9**, 396). — Nitrat $C_7H_7\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Weiße Nadeln. Sehr explosiv (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 443).

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl.: BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und Acetoxim in Gegenwart von Natronlauge; man extrahiert das Reaktionsprodukt mit Ligroin

Vgl. S. 426 bis 428.

(BR., F., M., *B.* **39**, 876). — Gelbliche Nadeln. F: 125°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung blau.

2.4.6 - Tribrom - toluol - diazoniumchlorid - (3) $C_7H_5N_2Cl_2Br_3$ (s. nebenstehende Formel). *B.* Wird in Lösung erhalten, indem man schwefelsaures 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol (Bd. XII, S. 874) in alkoh. Lösung diazotiert und das entstehende 2.4.6-Tribrom-toluol-diazonium-sulfat-(3) mit Bariumchlorid umsetzt (HANTZSCH, SMYTHE, *B.* **33**, 516). — *Darst.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol in Äther durch Einleiten von etwas überschüssigem Chlorwasserstoff und Schütteln mit Amylnitrit bei 0° (HA., SM.). — Reinweiß; enthält 4 Mol. Krystallwasser. Verändert sich in festem Zustande schon nach kurzer Zeit unter Gelbfärbung, wobei die Chlor- und Bromatome ihre Stellung gegenseitig austauschen, so daß kernchloriertes Diazoniumbromid entsteht; diese Umlagerung findet in Wasser auch bei 100° nur langsam statt.

3. *4-Diazo-1-methyl-benzol, 4-Diazo-toluol, p-Diazo-toluol* $C_7H_8ON_2$.

p-Toluoldiazoniumhydroxyd $C_7H_8ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen: Durch Behandlung von p-Toluidinnitrat (Bd. XII, S. 880) in wäßr. Lösung mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) (GRIESS, *Soc.* **20**, 86; *J. pr.* [1] **101**, 88; *J.* **1866**, 459). Durch Behandlung von p-Toluidin in wasserfreiem Methylalkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit nitrosen Gasen (ALLEMAN, *Am.* **31**, 24). Durch Behandlung von p-Toluidin in gewöhnlichem Alkohol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 395). Durch Diazotierung von p-Toluidin mit Natriumnitrit und Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **29**, 457) oder mit Alkalinitrit und Schwefelsäure (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 768; CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 111). Durch Behandlung von p-Toluidin in Alkohol mit Amylnitrit bei Gegenwart von Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Oxalsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2050, 2053, 2057, 2059). Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) auf Di-p-tolyl-quecksilber (Syst. No. 2340) in Chloroformlösung, neben p-Tolylquecksilbernitrat (Syst. No. 2347) und p-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) (KUNZ, *B.* **31**, 1528). — *Darstellung von p-Toluoldiazoniumsalzen in fester Form* (vgl. auch die Angaben bei den einzelnen Salzen). Zur Darstellung des Chlorids löst man 10 g p-Toluidin in 15 g absol. Alkohol leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein und trägt den erhaltenen Brei allmählich in ein im Kältegemisch gekühltes Gemenge von 12 g Amylnitrit und 10 g absol. Alkohol ein; nach einigen Minuten fällt man aus der Lösung das p-Toluoldiazoniumchlorid durch Zusatz von ca. 30 ccm absol. Äther (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2053). Zur Darstellung des Sulfats löst man 15 g p-Toluidin in 180 g 95%igem Alkohol, fügt 30 g konz. Schwefelsäure vorsichtig zu, läßt auf ca. 30° erkalten und versetzt auf einmal mit 20 g Amylnitrit (KNOE., *B.* **28**, 2050). Man löst 100 g p-Toluidin in 500 g wasserfreiem Methylalkohol, setzt allmählich unter Kühlung 100 g konz. Schwefelsäure zu und leitet in die gekühlte Lösung einen Strom von gekühlten nitrosen Gasen solange ein, bis eine Probe der Lösung bei der Behandlung mit verd. Natronlauge nicht mehr nach p-Toluidin riecht (ca. 30 Minuten) (ALLEMAN, *Am.* **31**, 25). Das Nitrat erhält man aus p-Toluidinnitrat in wäßr. Lösung durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) (GRIESS, *Soc.* **20**, 86; *J. pr.* [1] **101**, 88; *J.* **1866**, 458) oder in gesättigter alkoholischer, mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure angesäuerter Lösung durch Zufügen von Amylnitrit und Fällen mit Äther (KNOE., *B.* **28**, 2057). Zur Gewinnung des Oxalats stellt man aus 1 g p-Toluidin in 3 g absol. Alkohol und 4 g Oxalsäure in 10 g absol. Alkohol p-Toluidinoxalat dar, gibt 2 g Amylnitrit hinzu, erwärmt vorsichtig auf 40°, filtriert nach 20 Minuten und versetzt das Filtrat mit Äther (KNOE., *B.* **28**, 2059). — *Chemisches Verhalten* s. S. 502. — p-Toluoldiazoniumsalze. Chlorid $C_7H_7\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* und *Darst.* s. oben. Nadeln. Äußerst hygroskopisch; unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Nitrobenzol, löslich in Eisessig und Chloroform, leicht löslich in Methylalkohol, sehr leicht in Äthylalkohol (KNOE., *B.* **28**, 2054). — Bromid. *B.* Man stellt durch Zufügen von Brom zu einer wäßr. Lösung eines p-Toluoldiazoniumsalzes p-Toluoldiazoniumperbromid dar und mischt es mit p-Tolylhydrazin in absol. Alkohol oder in Eisessig bei 0° (CHATTAWAY, *Soc.* **93**, 960). Schwachgelbe Prismen (aus absol. Alkohol durch absol. Äther). Zerfließt rasch an feuchter Luft. Leicht löslich in Alkohol. — Tribromid, Perbromid $C_7H_7\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumnitrat mit Bromwasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 87; *J. pr.* [1] **101**, 89; *J.* **1866**, 459). Krystallinisch. — Dichloridjodid $C_7H_7\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Man gibt zu einer aus 10,7 Tln. p-Toluidin hergestellten p-Toluoldiazoniumchloridlösung in ca. 100 Tln. Wasser 100 Tle. einer wäßr. Lösung von Chlorjodsalzsäure, enthaltend 12,7 Tle. Jod oder 16,25 Tle. Chlorjod (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1101). Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (Zers.); sehr beständig; nicht explosiv; gibt leicht Jod ab; liefert beim Kochen mit Wasser sofort p-Kresol (Bd. VI, S. 389) und Jod-p-kresol. — Perchlorat. *B.* Man löst 2 g p-Toluidin unter Zusatz von etwas Salzsäure in 100 ccm Wasser, versetzt mit

Vgl. S. 426 bis 428.

10 ccm käuflicher Überchlorsäure und diazotiert mit 1,5 g Natriumnitrit (HOFMANN, ARNOLDI, *B.* **39**, 3148). Rechteckige Tafeln; 1 Tl. löst sich in 63,5—66,6 Tln. Wasser von 0°. — Sulfat $C_7H_7\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* und *Darst.* s. S. 501. Nadeln (aus warmem mäßig verdünntem Alkohol) oder Blättchen. Unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol, Nitrobenzol, fast unlöslich in absol. Alkohol, löslich in warmem Eisessig, leicht löslich in warmem verdünntem Alkohol; sehr leicht löslich in Wasser, zerfließt aber nicht an der Luft (KNOE., *B.* **28**, 2050). Ist beständig, bleibt nach 6-wöchigem Aufbewahren völlig unverändert (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 395; KNOE.; ALLEMAN, *Am.* **31**, 25). Verpufft schwach beim Erhitzen, wird durch Schlag nur schwer zur Explosion gebracht (KNOE.). — Nitrat $C_7H_7\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* und *Darst.* s. S. 501. Nadeln. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Chloroform (KNOE., *B.* **28**, 2057). — Oxalat. *B.* und *Darst.* s. S. 501. Leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff Ligroin, Benzol (KNOE., *B.* **28**, 2059). — Benzolthiosulfonat $C_7H_7\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 81) (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 388; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Gelbes Krystallpulver. Wird beim Trocknen amorph; F: 80° (Zers.); löslich in Schwefelkohlenstoff, unvollständig löslich in Alkohol (T., E.). — p-Toluolthiosulfonat $C_7H_7\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_7H_7$. *B.* Analog der des vorangehenden Salzes (T., E.; vgl. D., H.). Gelbes Krystallpulver. Die Kryställchen zerfallen allmählich beim Aufbewahren; zersetzt sich bei 93°; löslich in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff (T., E.). — α-Naphthalinthiosulfonat $C_7H_7\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 171) (T., E.; vgl. D., H.). Gelbe Nädelchen. Beständig beim Trocknen; zersetzt sich bei 115°; löst sich fast vollständig klar in warmem Alkohol, in Schwefelkohlenstoff nur teilweise; reagiert mit alkal. Resorcinlösung in der Kälte unter Farbstoffbildung (T., E.). — β-Naphthalinthiosulfonat $C_7H_7\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der des vorangehenden Salzes (T., E.; vgl. D., H.). Weißes Krystallpulver. Wird beim Trocknen teilweise amorph unter oberflächlicher Gelbfärbung (T., E.; vgl. D., H.); F: 92° (Zers.); das frischgefällte Salz ist löslich in Wasser; reagiert mit alkal. Resorcinlösung in der Kälte unter Farbstoffbildung (T., E.). — Über Doppelsalze des p-Toluoldiazoniumchlorids bezw. -sulfats mit Kupfersalzen vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2050, 2054. — Chloroplatinat $2C_7H_7\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Platinchlorid (GRIESS, *Soc.* **20**, 87; *J. pr.* [1] **101**, 89; *J.* **1866**, 458). Gelbe Prismen.

p-Toluol-normaldiazohydroxyd, p-Toluol-syn-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N \\ \| \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kalium-p-toluolnormaldiazotat. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 15 g p-Toluidin und 35 g 37%iger Salzsäure mit einer konz. Lösung von 11 g Natriumnitrit und trägt die Lösung unter Rühren bei 0 bis —5° in eine Lösung von 300 g Kaliumhydroxyd in 200 g Wasser ein (BAMBERGER, *B.* **29**, 457). Fast farblose Krystalle. Wandelt sich an kohlensäurehaltiger Luft in das Isodiazotat um.

p-Toluol-isodiazohydroxyd, p-Toluol-anti-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$ und seine Salze. *B.* Freies p-Toluolisodiazohydroxyd scheidet sich ab bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zur stark gekühlten Lösung seiner Salze (BAMBERGER, *B.* **29**, 449, 1385). — Öl. Löslich in Äther. Zersetzt sich beim Abdunsten der äther. Lösung. Liefert beim Lösen in verd. Alkalien bzw. Ammoniak wieder die p-Toluolisodiazotate. — Natrium-p-toluolisodiazotat. *B.* Bei der Einw. von Amylnitrit auf p-Toluidin in siedendem Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat (BAMBERGER, RÜST, *B.* **33**, 3512). Krystalle. — Kalium-p-toluolisodiazotat. *B.* Man rührt eine p-Toluoldiazoniumchloridlösung in überschüssige konz. Kalilauge ein, erhitzt auf 110—120°, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit β-Naphtholnatrium keinen Farbstoff mehr bildet, und läßt abkühlen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662). Aus dem Kalium-p-toluolnormaldiazotat beim Liegen an der Luft (BAMBERGER, *B.* **29**, 1385; **30**, 214 Anm. 2). Weiße Blättchen (aus Alkohol-Äther).

Chemisches Verhalten des p-Diazotoluols.

Bei der Einw. von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung auf p-Diazotoluol entsteht p-Tolylnitramin (p-Diazotoluolsäure, Syst. No. 2219) (BAMBERGER bei HOFF, *A.* **311**, 94). Bei der Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydullösung auf p-Toluoldiazoniumchlorid erhält man p.p′-Azotoluol (S. 66) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 128). Bei Behandlung mit Kaliumferrocyanid liefert p-Toluoldiazoniumchlorid p-Toluol-azo-p.p-ditolyl (S. 84) neben einem roten Öl (EHRENPREIS, *C.* **1907** I, 1789). Bei allmählichem Zusatz von Zinnchlorürlösung

Vgl. S. 426 bis 428.

zu p-Toluoldiazoniumsulfatlösung entstehen p-Azido-toluol (Bd. V, S. 349), p-Kresol (Bd. VI, S. 389), p-Chlor-toluol (Bd. V, S. 292) und Toluol (CULMANN, GASIOROWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 111). p-Toluoldiazoniumsalze liefern beim Erhitzen mit Wasser p-Kresol (GRIESS, *Soc.* **20**, 86; *J. pr.* [1] **101**, 88; *J.* **1866**, 458; IHLE, *J. pr.* [2] **14**, 450; KÖRNER, *J.* **1867**, 682 Anm.; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 768). Zur Geschwindigkeit dieser Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen vgl. HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 2530; CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1426; **83**, 471; EULER, *A.* **325**, 303. Einfluß des Lichts auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des p-Toluoldiazoniumchlorids in wäßr. Lösung: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675, 1676. Geschwindigkeit der Zersetzung von p-Toluoldiazoniumsulfat in wäßr. Lösung: HAUSSER, MULLER, *Bl.* [3] **9**, 357. Beim Eintröpfeln einer gekühlten, möglichst konz. p-Toluoldiazoniumsulfatlösung in siedende konz. Flußsäure entsteht als Hauptprodukt p-Fluor-toluol (Bd. V, S. 290) (HOLLEMAN, BEEKMAN, *R.* **23**, 238; HO., *R.* **25**, 331; vgl. VALENTINER & SCHWARZ, D.R.P. 96153; *C.* **1898** I, 1224) und als Nebenprodukt p-Kresol (SWARTS, *R.* **27**, 120). Durch Einw. überschüssiger konzentrierter Salzsäure auf p-Toluoldiazoniumchloridlösung wird vorwiegend p-Chlortoluol neben p-Kresol erhalten (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* **18**, 1939). Auch die Einw. von salzsaurer Cuprochloridlösung auf eine p-Toluoldiazoniumchloridlösung führt zur Bildung von p-Chlor-toluol und p-Kresol (SANDMEYER, *B.* **17**, 2651; ERDMANN, *A.* **272**, 145), wobei als Zwischenprodukt eine gelbbraune, sich bei ca. 30—40° zersetzende Kupferchlorür-Diazoverbindung auftritt; wird die Reaktion unterhalb dieser Temperatur zur Ausführung gebracht, so bildet sich als Nebenprodukt in ziemlicher Menge p.p'-Azotoluol (S. 66) (ERDMANN, *A.* **272**, 144). p-Chlor-toluol entsteht auch als Hauptprodukt, wenn eine salzsaure p-Toluoldiazoniumchloridlösung mit fein verteiltem Kupfer versetzt wird (GATTERMANN, *B.* **23**, 1221; vgl. ULLMANN, *B.* **29**, 1879 Anm.). p-Chlor-toluol entsteht ferner bei der Elektrolyse einer mit Cuprichlorid versetzten Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid an Kupferelektroden (VOTOČEK, ZENÍŠEK, *Z. El. Ch.* **5**, 486). Mit Kaliumcuprobromidlösung liefert p-Toluoldiazoniumsulfat oder -bromid p-Brom-toluol (Bd. V, S. 305) (FEITLER, *Ph. Ch.* **4**, 79; ACREE, *B.* **37**, 994). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure auf p-Toluoldiazoniumsulfat erhält man p-Jod-toluol (Bd. V, S. 312) (KÖRNER, *Z.* **1868**, 327). Auch durch sehr verdünnte Kaliumjodidlösung wird p-Toluoldiazoniumsulfat oder -chlorid langsam in p-Jod-toluol verwandelt (HANTZSCH, SPEAR, *B.* **33**, 2541). p-Jod-toluol entsteht ferner beim Behandeln einer p-Toluoldiazoniumsulfatlösung mit Kaliumjodid und Kupferpulver (GATTERMANN, *B.* **23**, 1223). Eine p-Toluoldiazoniumsalzlösung liefert bei der Einw. von Natriumsulfid p-Tolylmercaptan (Bd. VI, S. 416) und p.p-Ditolylsulfid (Bd. VI, S. 419) (PURGOTTI, *G.* **20**, 29). Nach F. H. S. MÜLLER, *B.* **12**, 1348 lassen sich p-Toluoldiazoniumsalze durch schweflige Säure in p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97) überführen. Durch Sättigen einer gekühlten, stark schwefelsauren p-Toluoldiazoniumsulfatlösung mit Schwefeldioxyd und Zusatz von feinverteiltem Kupfer erhält man p-Toluolsulfinsäure (Bd. XI, S. 9) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). p-Toluoldiazoniumchlorid liefert mit alkal. Kaliumsulfit p-Toluol-syn-diazosulfonsäure (S. 70), die sich bald in die anti-Form umlagert (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 79). Durch Eintragen einer p-Toluoldiazoniumchloridlösung in überschüssige Natriumsulfitlösung, Neutralisieren der erwärmten Lösung mit Salzsäure, Behandeln der Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure erhält man p-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 510) (E. FISCHER, *B.* **9**, 890; vgl. *A.* **190**, 78). Beim Behandeln von p-Toluoldiazoniumsalzlösung mit Cupronatriumthiosulfat $Cu_2S_2O_3 + 3Na_2S_2O_3 + 6H_2O$ entsteht p.p-Ditolylsulfid (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 3968). p-Toluoldiazoniumsulfat gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade p-Kresol-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 261) (GRIESS, *Soc.* **20**, 87; *J. pr.* [1] **101**, 88; *J.* **1866**, 458). Bei mehrtägigem Stehen einer p-Toluoldiazoniumchloridlösung mit unterphosphoriger Säure unter Kühlung entsteht vorwiegend Toluol neben wenig p-Kresol (MAI, *B.* **35**, 162). Überführung von p-Toluoldiazoniumchlorid in Kalium-p-toluolnormaldiazotat und Kalium-p-toluolisodiazotat s. S. 502. Mit sehr konz. Ammoniak liefert p-Toluoldiazoniumchlorid bei 0° 1.5-Di-p-tolyl-pentazdien-(1.4) (Bis-p-diazotoluolamid, Syst. No. 2251) (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 899).

Beim Behandeln von festem p-Toluoldiazoniumchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid erfolgt keine Bildung von Phenyltolyl; es entsteht nur p-Chlor-toluol (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 1998).

Beim Behandeln einer p-Toluoldiazoniumacetatlösung mit dem gelben Kaliumsalz der Isoform des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 344) entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$ (S. 504) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 629; P., *G.* **39** II, 537). p-Toluoldiazoniumsulfat gibt beim Erwärmen mit absol. Methylalkohol fast ausschließlich Methyl-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 392) neben einer Spur Toluol (CHAMBERLAIN, *Am.* **19**, 536; ALLEMAN, *Am.* 31, 25). p-Toluoldiazoniumnitrat liefert beim Erwärmen mit absol. Methylalkohol bei gewöhnlichem Druck Methyl-p-tolyl-äther und wenig Toluol, ferner 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 414) (CHAM., *Am.* **19**, 531). Beim Erwärmen von p-Toluoldiazoniumsulfat oder -nitrat mit Methylalkohol und Zinkoxyd entstehen nur Methyl-p-tolyl-äther und Toluol (CHAM., *Am.* **19**, 544, 545). Beim Eintragen von p-Toluoldiazoniumsulfat oder -nitrat in methylalkoholische

Vgl. S. 426 bis 428.

Natriummethylatlösung, methylalkoholische Kalilauge oder in ein Gemisch von Methylalkohol und Kaliumcarbonat unter Kühlung erhält man nur Toluol (CHAM., *Am.* **19**, 541, 542, 543). In der Wärme liefert p-Toluoldiazoniumsulfat mit methylalkoholischer Kalilauge daneben Methyl-p-tolyl-äther (CHAM., *Am.* **19**, 542). Bei der Einw. von Methylalkohol auf Kalium-p-toluolnormaldiazotat entsteht der (nicht näher beschriebene) p-Toluoldiazomethyläther (BAMBERGER, *B.* **29**, 457). p-Toluoldiazoniumsulfat gibt beim Erwärmen mit gewöhnlichem Alkohol viel Toluol, daneben Äthyl-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 393) (REMSEN, ORNDORFF, *Am.* **9**, 395). p-Toluoldiazoniumchlorid gibt in Gegenwart von Alkali mit Acetaldoxim die Verbindung $C_{11}H_{16}O_2N_4$ (S. 505), mit Acetoxim die Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$ (S. 505), mit 4-Dimethylamino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 35) die Verbindung $C_{25}H_{30}O_2N_6$ (S. 505) (MAI, *B.* **25**, 1685, 1687; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 882, 883; vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BR., F., MAI, *A.* **353**, 238). p-Toluoldiazoniumchlorid liefert mit Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) in Natronlauge β-Oxo-α-oximino-α-p-tolyl-propan (Bd. VII, S. 685) (BORSCHE, *B.* **40**, 741). Gießt man eine p-Toluoldiazoniumsalzlösung in eine gekühlte Kaliumcyanidlösung, so scheidet sich p-Toluolazo-iminoacetonitril (S. 68) ab (GABRIEL, *B.* **12**, 1638; vgl. HANTZSCH, SCHULTZE, *B.* **28**, 2074). Beim Eintragen von p-Toluoldiazoniumchloridlösung in heiße Kaliumkupfercyanürlösung bildet sich p-Tolunitril (Bd. IX, S. 489) (HERB, *A.* **258**, 9; KRÖBER, *B.* **23**, 1030; VAN SCHERPENZEEL, *R.* **20**, 155). Beim Erwärmen von p-Toluoldiazoniumsulfat mit Eisessig entsteht in geringer Menge p-Tolylacetat (Bd. VI, S. 397) (ORNDORFF, *Am.* **10**, 371). Mit Kaliumcuprorhodanid gibt p-Toluoldiazoniumchloridlösung p-Tolylrhodanid (Bd. VI, S. 422) (RABAUT, *Bl.* [3] **27**, 690; THURNAUER, *B.* **23**, 771). p-Toluoldiazoniumchlorid gibt beim Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Kaliumäthylxanthogenat wenig Dithiokohlensäure-S.S-di-p-tolylester (Bd. VI, S. 422) und als Hauptprodukt Äthylxanthogensäure-p-tolylester (Bd. VI, S. 422), die beide durch alkoh. Kalilauge zu p-Tolylmercaptan (Bd. VI, S. 416) verseift werden können (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 189). p-Toluoldiazoniumsalz verbindet sich mit Benzolsulfinsäure zu p-Toluoldiazophenylsulfon (S. 70) (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 313). p-Toluoldiazoniumchlorid verbindet sich mit Äthylamin zu Bis-p-toluoldiazo-äthylamin (Syst. No. 2251) (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1025); dagegen entsteht mit Benzylamin p-Tolyl-benzyl-triazen (Syst. No. 2228) (GO., HO., *B.* **21**, 1018). Bei der Einw. von p-Toluoldiazoniumsalzen auf Anilin (sowohl ohne Gegenwart von Natriumacetat als unter Zusatz von diesem) entsteht als einziges Produkt 4-Methyldiazoaminobenzol (Syst. No. 2228) (GRIESS, *B.* **7**, 1619; NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3005). p-Toluoldiazoniumchlorid liefert beim Kuppeln mit o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat als Hauptprodukt o.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228), als Nebenprodukte p-Toluolazo-o-toluidin (S. 345) und p-Toluol-azo-o-kresol (S. 131); in Gegenwart von Natriumdicarbonat erhält man hauptsächlich p-Toluol-azo-o-toluidin, außerdem p-Toluol-azo-p-kresol (S. 141) und Bis-p-toluolazo-o-kresol (S. 133), manchmal auch etwas o.p'-Diazoaminotoluol (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 434). Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat oder -dicarbonat wird neben etwas m.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) als Hauptprodukt p-Toluol-azo-m-toluidin (S. 348) gebildet (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 427). Die Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid auf p-Toluidin liefert nur p.p'-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) (MEH., *J. pr.* [2] **65**, 424). Gibt man eine methylalkoholische Lösung von reinem p-Toluoldiazoniumchlorid allmählich zu einer eiskalt gehaltenen methylalkoholischen Lösung von p-Toluidin und Natriummethylat, so entsteht Bis-p-toluoldiazo-p-toluidin (Syst. No. 2251) (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 705).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus p-Diazo-toluol.

Verbindung $C_{14}H_{14}ON_4$ oder $C_7H_6N_2$, „p-Diazotoluolanhydrid". Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2316. — *B.* Man rührt 1 g im Kältegemisch bei —15° bis —20° befindliches Kalium-p-toluolnormaldiazotat (S. 502) mit höchstens 0,5 g kleiner Eisstückchen und einigen Körnchen Kochsalz zu einem Brei an, versetzt vorsichtig mit stark gekühlter 50%iger Essigsäure, bis Curcumapapier nur schwachalkalische Reaktion kenntlich macht, und filtriert rasch durch ein gekühltes Filter (BA., *B.* **29**, 457). — Gelbe Krystallmasse, die noch feucht sehr leicht und äußerst heftig explodiert. Löst sich in Säuren (auch Essigsäure) unter Bildung von Diazoniumsalzen, in Natronlauge und Soda unter Bildung von Normaldiazotat, in überschüssigem eisgekühltem gesättigtem Ammoniak unter Bildung von 1.5-Bis-p-tolyl-pentazdien-(1.4) (Bis-p-diazotoluolamid) (Syst. No. 2251).

Verbindung $C_{14}H_{12}O_4N_4$, vielleicht p-Toluolazo-phenyldinitromethan $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C(NO_2)_2\cdot C_6H_5$. Zur Frage der Konstitution vgl. PONZIO, *G.* **39** II, 537. — *B.* Aus p-Toluol-diazoniumacetat und dem gelben Kaliumsalz der Isoform des Phenyldinitromethans (Bd. V, S. 344) (PONZIO, CHARRIER, *G.* **39** I, 629). — Gelbes Pulver. F: 74° (Zers.); löslich in kaltem Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Petroläther; löslich in

Vgl. S. 426 bis 428.

konz. Schwefelsäure unter Rotfärbung (P., CH.). — Verwandelt sich bei der Einw. von Alkohol zum Teil in [α-Nitro-benzal]-2-nitro-4-methyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 530) (P., CH.; P., *G.* **39** II, 543). Feuchter Äther liefert Benzoyl-p-tolyl-diimid (S. 68) (P., CH.).

Verbindung $C_{11}H_{16}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Acetaldoxim in Gegenwart von Kalilauge (MAI, *B.* **25**, 1685). — Blättchen (aus Ligroin). F: 86°; schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, löslich in Eisessig (M.).

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Propionaldoxim in Gegenwart von Kalilauge (BR., F., M., *B.* **39**, 882). — Farblose Krystalle (aus Ligroin). F: 74°. Leicht löslich in Benzol und in Äther.

Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Acetoxim in Gegenwart von Kalilauge (MAI, *B.* **25**, 1687). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145—146° (BA., *B.* **32**, 1548 Anm.). Die alkoh. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid tief indigoblau gefärbt (BA., *B.* **32**, 1547). Liefert beim Erwärmen Stickstoff, Stickoxydul, p-Toluidin, Aceton, Acetoxim und p-Azido-toluol (BR., F., M., *A.* **353**, 229). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entstehen p-Toluidin, Isopropylamin und Hydroxylamin (BR., F., M., *A.* **353**, 232). Schwefelsäure zersetzt die alkoh. Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch unter Bildung von p-Azido-toluol, Acetoxim und p-Toluidin (BA., *B.* **32**, 1548). Überschichtet man die Verbindung $C_{13}H_{20}O_2N_4$ mit trocknem Äther und leitet Chlorwasserstoff ein, so werden Aceton, Acetoxim und p-Azido-toluol erhalten (BR., F., M., *A.* **353**, 235).

Verbindung $C_{25}H_{30}O_2N_6$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und 4-Dimethylamino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 35) in Gegenwart von Alkali (BR., F., M., *B.* **39**, 883). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 167°. Fast unlöslich in Methylalkohol und Äthylalkohol.

p-Toluoldiazophenylsulfon $C_{13}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 70.

p-Toluoldiazosulfonsäure $C_7H_8O_3N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 70.

p-Tolylsulfnitrosaminsäure $C_7H_8O_4N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(NO)\cdot SO_3H$ s. Bd. XII, S. 985.

Substitutionsprodukte des p-Diazo-toluols.

3.5-Dibrom-4-diazo-1-methyl-benzol, 3.5-Dibrom-4-diazo-toluol $C_7H_6ON_2Br_2$.

(Formel: CH_3 oben, Br·, ·Br, $N(:N)\cdot OH$)

3.5-Dibrom-toluol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_7H_6ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen durch Diazotieren von 3.5-Dibrom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 993) mit Amylnitrit in Äther, Alkohol oder Eisessig in Gegenwart von Mineralsäuren (HANTZSCH, *B.* **30**, 1157, 2347; HIRSCH, *B.* **31**, 1261; vgl. ORTON, *Soc.* **83**, 811). — Chloride. $C_7H_5Br_2\cdot N_2\cdot Cl$ (HANTZSCH, *B.* **30**, 1157). Wandelt sich in festem Zustand oder in wäßriger Lösung schon nach einigen Stunden, noch rascher in alkoh. Lösung, in 5-Chlor-3-brom-toluol-diazoniumbromid-(4) und bei Anwesenheit von Chlorwasserstoff weiter in 3.5-Dichlor-toluol-diazoniumbromid-(4) um (HA., *B.* **30**, 2345; HA., SMYTHE, *B.* **33**, 512). — $3C_7H_5Br_2\cdot N_2\cdot Cl + HCl$ (HA., *B.* **30**, 1157). — $C_7H_5Br_2\cdot N_2\cdot Cl + HCl + 2H_2O$ (HA., *B.* **30**, 1157). — Bromid $C_7H_5Br_2\cdot N_2\cdot Br$. Scheidet sich, frisch bereitet, aus der alkoh. Lösung auf Zusatz von Äther in gelben Kryställchen aus; bleibt aber die alkoh. Lösung des Bromids vor dem Zusatz von Äther längere Zeit stehen, so scheiden sich braune Krystalle aus; beide Formen des Salzes sind rhomboederähnlich, in trocknem Zustand sehr explosiv, zersetzen sich unter scharfem Knall bei 97—98°, lösen sich klar und farblos in Wasser, gehen beim Stehen im Exsiccator in 3.4.5-Tribrom-toluol (Bd. V, S. 309) über, geben beim Erwärmen mit Alkohol 3.5-Dibrom-toluol; die braunen Krystalle gehen an der Sonne oder beim Fällen der alkoh. Lösung durch Äther in die gelben Krystalle über (HA., *B.* **30**, 2347). — Sulfat $C_7H_5Br_2\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Farblose Nadeln (aus Methylalkohol durch Äther). Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol (ORTON, *Soc.* **83**, 811). Gibt bei der Belichtung in verd. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure 2.6-Dibrom-p-kresol (Bd. VI, S. 406) (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 55, 56; vgl. auch CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 25). — Rhodanid $C_7H_5Br_2\cdot N_2\cdot SCN$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1,5 g 3.5-Dibrom-toluol-diazoniumsulfat-(4) in 4 ccm Wasser mit einer Lösung von 0,39 g Kaliumrhodanid in 2 ccm Wasser (HIRSCH, *B.* **31**, 1261). Orangefarbene Krystallmasse. Explodiert beim Pressen auf Ton, zersetzt sich aber ohne Explosion beim Erwärmen auf 40—50°. Erfährt sowohl in festem Zustand wie in Lösung eine Umwandlung, wobei kernrhodaniertes Toluoldiazoniumbromid zu entstehen scheint.

Vgl. S. 426 bis 428.

3.5-Dibrom-toluol-isodiazohydroxyd-(4), 3.5-Dibrom-toluol-anti-diazohydroxyd-(4) $C_7H_6ON_2Br_2$, s. nebenstehende Formel, und sein Kaliumsalz. — *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen einer nicht zu konzentrierten wäßrigen Lösung von 3.5-Dibrom-toluol-diazoniumsalz-(4) in konz. Kalilauge; man bringt es in Lösung und säuert zur Abscheidung des freien Diazohydroxyds an (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2976). — Farblose Masse. Wenig beständig, kann aber, wenn sofort nach der Bildung rasch in Äther gelöst, durch Einleiten von Ammoniak als Ammoniumsalz gefällt werden. — $KC_7H_5ON_2Br_2$. Weiße Nadeln (aus 70° warmer verdünnter Kalilauge). Ziemlich beständig.

2-Nitro-toluol-diazoniumperbromid-(4) $C_7H_6O_2N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) in salpetersaurer Lösung und versetzt die Lösung des nicht näher beschriebenen 2-Nitro-toluol-diazoniumnitrats-(4) erst mit Kaliumbromid und dann mit überschüssigem Bromwasser (BEILSTEIN, KUHLBERG, HEYNEMANN, *A.* **158**, 339). — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Gibt bei Einw. von absol. Alkohol 4-Brom-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 333).

3-Nitro-toluol-isodiazohydroxyd-(4), 3-Nitro-toluol-anti-diazohydroxyd-(4) $C_7H_7O_3N_3$ (s. nebenstehende Formel) und seine Salze. *B.* Man diazotiert 15,2 g 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) unter guter Kühlung mit 7,7 g Natriumnitrit und 32 g 37%iger Salzsäure und gießt die nach 20 Minuten filtrierte Lösung langsam in eine von innen und außen mit Eis gekühlte Lösung von 80 g Ätznatron in 50 g Wasser; die nach einiger Zeit beginnende Ausscheidung des Natrium-[3-nitro-toluol-isodiazotats-(4)] vervollständigt man durch Zusatz von festem Ätznatron; nach Beendigung der Reaktion saugt man den Niederschlag ab, löst ihn in Wasser und fällt durch Essigsäure (VOSS, Dissertation [Zürich 1895], S. 40). — Hellgelbe Nädelchen. Zersetzt sich nach einigem Stehen unter Bräunung. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanidlösung 2-Nitro-4-methyl-phenyl-nitramin (Syst. No. 2219). — Natriumsalz. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol durch Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser. Schmilzt beim Erhitzen auf dem Platinblech und verpufft bei weiterem Erhitzen. — Silbersalz. Gelber amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen und durch Reiben in nadelförmige Kryställchen verwandelt. Fast unlöslich in Wasser und in Alkohol. — Bleisalz. Gelber amorpher Niederschlag, der beim Stehen und beim Reiben krystallinisch wird.

Verbindungen, die als Derivate des Schwefelanalogons des p-Diazo-toluols $C_7H_8N_2S$ aufgefaßt werden können.

p-Toluoldiazophenylsulfon $C_{13}H_{12}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 70.

p-Toluoldiazothioglykolsäure $C_9H_{10}O_2N_2S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchloridlösung und Thioglykolsäure (Bd. III, S. 244) bei 0° in Gegenwart von etwas Natriumacetat (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 262; KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908** I, 1221). — Gelbe Nadeln (aus Äther oder Benzol durch Ligroin). Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwerer in Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Wasser von 40—50°; unzersetzt löslich in kalten Alkalien (F., CH.). — Durch Erhitzen der Lösungen entsteht unter Stickstoffentwicklung S-p-Tolyl-thioglykolsäure (Bd. VI, S. 422) (F., CH.; K. & Co.). — Natriumsalz. Krystallinisch.

p-Toluoldiazoniumbenzolthiosulfonat $C_{13}H_{12}O_2N_2S_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ und analoge Verbindungen s. S. 502.

3.5-Dibrom-toluol-diazoniumrhodanid-(4) $C_8H_5N_3SBr_2 = CH_3\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(\vdots N)\cdot SCN$ s. S. 505.

4. ***1^1-Diazo-1-methyl-benzol, ω-Diazo-toluol*** $C_7H_8ON_2$.

ω-Toluol-syn(?)-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot N \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (?) (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kaliumsalz, Kaliumbenzyldiazotat $KC_7H_7ON_2 + H_2O$. Zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 19, 86. *B.* Aus N-Nitroso-N-benzyl-urethan (Bd. XII, S. 1072) und sehr konz. Kalilauge (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 903). Weiß; sehr empfindlich gegen feuchte Luft; zerfällt mit Wasser fast explosionsartig, vorwiegend in Kali und Phenyldiazomethan (Syst. No. 3473), teilweise auch in Benzylalkohol und Stickstoff (H., L.). — Alkoholat $KC_7H_7ON_2 + C_2H_6O$. *B.* Aus N-Nitroso-N-benzyl-urethan und äther. Kaliumäthylatlösung (H., L.). Weißes Krystallmehl.

Vgl. S. 426 bis 428.

ω-Toluol-anti(?)-diazohydroxyd $C_7H_8ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \\ N \cdot OH \end{matrix}$ (?) (nur in Form des Natriumsalzes bekannt). — Natriumsalz, Natriumbenzylisodiazotat $NaC_7H_7ON_2$. Zur Konfiguration vgl. HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 19, 87. — *B.* Aus Benzylhydrazin oder N-Nitroso-N-benzyl-hydrazin (Bd. XV, S. 543) und Äthylnitrit in alkal. Lösung (THIELE, *B.* **41**, 2807, 2810; *A.* **376** [1910], 255). Weiße Nädelchen, unzersetzt löslich in kaltem Wasser, entwickelt erst beim Erwärmen mit Wasser Gas (TH.).

3. Diazo-Verbindungen $C_8H_{10}ON_2$.

1. ***4-Diazo-1.3-dimethyl-benzol, 4-Diazo-m-xylol*** $C_8H_{10}ON_2$. Bekannt nur in Form von Salzen des m-Xylol-diazoniumhydroxyds-(4) $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen durch Diazotierung von 4-Amino-m-xylol (Bd. XII, S. 1111) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit bei Gegenwart von Mineralsäure unter Kühlung (BAMBERGER, GOLDBERGER, *A.* **305**, 363; GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). — Beim Eintragen einer Lösung von m-Xyloldiazoniumchlorid-(4) in ammoniakalische Kupferoxydullösung entsteht 4.4′-Azo-m-xylol (S. 73) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 128). Bei der Reduktion von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 549) (WILLGERODT, KLEIN, *J. pr.* [2] **60**, 102). Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf eine gekühlte saure Lösung von m-Xylol-diazoniumsulfat-(4) in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer erhält man in guter Ausbeute m-Xylol-sulfinsäure-(4) (Bd. XI, S. 14) (GATTERMANN, OBERLÄNDER, *B.* **32**, 1141). Trägt man eine Lösung von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) unter Kühlung in Natriumsulfit ein, erwärmt dann das Gemenge bis zur Lösung und versetzt diese mit Zinkstaub und Essigsäure bis zur Entfärbung, so erhält man N-[2.4-Dimethylphenyl]-hydrazin-N′-sulfonsaures Natrium (Bd. XV, S. 551), das durch konz. Salzsäure in 2.4-Dimethyl-phenylhydrazin übergeführt werden kann (KLAUBER, *M.* **11**, 283). Gibt man eine —5° kalte Lösung von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) zu einer auf —15° abgekühlten, etwas Kochsalz enthaltenden Natronlauge, so entstehen 5-Methyl-indazol (Syst. No. 3474), 5-Methyl-indiazon-[2.4-dimethyl-phenylhydrazon] (3-[2.4-Dimethyl-benzolazo]-5-methylindazol) (Syst. No. 3568) (s. nebenstehende Formel) und harzige Produkte (BAMBERGER, GOLDBERGER, *A.* **305**, 363). — Dichloridjodid $C_8H_9 \cdot N_2 \cdot Cl_2I$. *B.* Man fügt zu einer Lösung von m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) bei 0° die äquimolekulare Menge trocknes oder gelöstes Chlorjod (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes feinkrystallinisches Pulver. F: 79° (Zers.); wenig beständig. — α-Naphthalinthiosulfonat $C_8H_9 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) und α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 394; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Hellgelber krystallinischer Niederschlag; beständig; F: 98—99° (Zers.); unvollständig löslich in Alkohol. — β-Naphthalinthiosulfonat $C_8H_9 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der des vorangehenden Salzes (T., E.; vgl. D., H.). Hellgelbes Krystallpulver; beständig; F: 87—88° (Zers.); glatt löslich in siedendem Alkohol.

[Formel: CH_3, CH_3, $N(:N) \cdot OH$]

[Formel: CH_3, $CH_3 \cdot$ — $C:N \cdot NH \cdot$ — CH_3, $N=N$]

Verbindung $C_{14}H_{22}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl.: BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus m-Xylol-diazoniumchlorid-(4) und Acetoxim in Gegenwart von Natronlauge (BR., F., M., *B.* **39**, 878). — Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 87°.

5-Brom-m-xylol-diazocyanid-(4) $C_9H_8N_3Br = (CH_3)_2C_6H_2Br \cdot N:N \cdot CN$. s. S. 74.

2. ***2-Diazo-1.4-dimethyl-benzol, 2-Diazo-p-xylol*** $C_8H_{10}ON_2$. Bekannt nur in Form von Salzen des p-Xylol-diazoniumhydroxyds-(2) $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen: Durch Diazotierung von p-Xylidin (Bd. XII, S. 1135) mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Mineralsäure (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141; WILLGERODT, LINDENBERG, *J. pr.* [2] **71**, 398). Durch Zufügen von Amylnitrit zu einer chlorwasserstoffhaltigen absolut-alkoholischen Lösung von p-Xylidin (HANTZSCH, *B.* **30**, 1155). — Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von p-Xylol-diazoniumchlorid entstehen p-Xylenol (Bd. VI, S. 494) und sein Äthyläther, aber kein p-Xylol (NOELTING, WITT, FOREL, *B.* **18**, 2665). Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf eine gekühlte saure Lösung von p-Xylol-diazoniumsulfat in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer erhält man in fast theoretischer Ausbeute p-Xylol-sulfinsäure-(2) (Bd. XI, S. 14) (G., *B.* **32**, 1141). p-Xylol-diazoniumchlorid wird durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natriumsulfitlösung, dann mit Zinkstaub und Essigsäure, schließlich mit konz. Salzsäure in 2.5-Dimethyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 552) über-

[Formel: CH_3, $N(:N) \cdot OH$, CH_3]

Vgl. S. 426 bis 428.

geführt (W., L., *J. pr.* [2] **71**, 398; PLANCHER, CARAVAGGI, *R. A. L.* [4] **14** I, 158). — $3\,C_8H_9\cdot N_2\cdot Cl + HCl$ (H.).

Verbindung $C_{14}H_{22}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl.: BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus p-Xylol-diazoniumchlorid-(2) und Acetoxim in Gegenwart von Natronlauge (BR., F., M., *B.* **39**, 877). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 99°. Leicht löslich. Sehr zersetzlich. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung blaugrün.

3.5-Dichlor-p-xylol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_8H_8ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). — Trichlorid, Perchlorid $C_8H_7Cl_2\cdot N_2\cdot Cl_3$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-2.5-dimethyl-phenylnitramin (Syst. No. 2219) beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf 40° oder beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung (ZINCKE, ELLENBERGER, *A.* **339**, 211). Blättchen oder Nadeln; F: 120°; unlöslich in Äther, leicht, aber nicht ganz ohne Zersetzung löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; beim Lösen in Wasser wird Chlor abgespalten. — Tribromid, Perbromid $C_8H_7Cl_2\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Aus dem Perchlorid durch Kaliumbromidlösung oder Bromwasser (Z., E., *A.* **339**, 213). Hellgelbe Nädelchen (aus Methylalkohol); zersetzt sich bei 155°. — Chloroplatinat $2C_8H_7Cl_2\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Man löst das Perchlorid in Wasser und fällt mit Platinchlorwasserstoffsäure (Z., E., *A.* **339**, 213). Gelbbraune Blättchen; F: 159° (Zers.).

CH₃ · N(:N)·OH · Cl · Cl · CH₃

4. Diazo-Verbindungen $C_9H_{12}ON_2$.

1. ***5-Diazo-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Diazo-pseudocumol*** $C_9H_{12}ON_2$.

Pseudocumol-diazoniumhydroxyd-(5) $C_9H_{12}ON_2$ (s. nebenstehende Formel) und seine Salze. *B.* Das Chlorid entsteht aus Pseudocumidin durch Diazotieren mit Natriumnitrit in Gegenwart von Salzsäure (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 129). — Elektrische Leitfähigkeit der Lösung von Pseudocumol-diazoniumhydroxyd-(5): ENGLER, HANTZSCH, *B.* **33**, 2148, 2152. — Chlorid. Farblos, nicht explosiv (HANTZSCH, *B.* **33**, 2183). —Bromid. Fast farblos, nicht explosiv (H., *B.* **33**, 2183, 2185). — Jodid $C_9H_{11}\cdot N_2\cdot I + 5\,H_2O$. *B.* Aus der konz. Lösung des Chlorids durch konz. Kaliumjodidlösung im Kältegemisch (H., *B.* **33**, 2182). Goldgelb; explosiv; bei —5° kurze Zeit haltbar; verwittert bei 0°, zuerst ohne tiefergehende Zersetzung. — Dichloridjodid $C_9H_{11}\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Aus Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) und Chlorjod (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes feinkrystallinisches Pulver. F: 76,5° (Zers.); wenig beständig. — α-Naphthalinthiosulfonat $C_9H_{11}\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) und α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 396; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Weißgelbes krystallinisches Pulver; zersetzt sich nach 2—4-tägigem Aufbewahren unter Stickstoffentwicklung; erweicht bei 52—53°, bläht sich bei 57° auf, schmilzt unter Zersetzung bei 90—91°; löslich in warmem Alkohol unter Zersetzung (T., E.). — β-Naphthalinthiosulfonat $C_9H_{11}\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der des vorangehenden Salzes (T., E.; vgl. D., H.). Hellgelbe Nadeln; zersetzt sich nach 2 Monate langem Aufbewahren; zersetzt sich bei 85°; löslich in warmem Alkohol unter Zersetzuug (T., E.).

CH₃ · CH₃ · HO·(N:)N· · CH₃

Pseudocumol-normaldiazohydroxyd-(5), Pseudocumol-syn-diazohydroxyd-(5) $C_9H_{12}ON_2 = \begin{array}{c}(CH_3)_3C_6H_2\cdot N\\ HO\cdot N\end{array}$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kaliumsalz $KC_9H_{11}ON_2$. *B.* Aus Pseudocumol-diazoniumbromid-(5) durch konzentrierte Kalilauge bei —10° (HANTZSCH, *B.* **33**, 2160). Weißer Niederschlag. In trocknem Zustand nicht sehr beständig. In wäßr. Lösung auch in Gegenwart von Kali wenig haltbar.

Chemisches Verhalten des 5-Diazo-pseudocumols.

Beim Eintragen von Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) in ammoniakalische Kupferoxydullösung entsteht 5.5'-Azo-pseudocumol (S. 76) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 128). Auch bei der Einw. von Cuprohaloiden auf Pseudocumoldiazoniumsalze entsteht im allgemeinen vorwiegend 5.5'-Azo-pseudocumol (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2546, 2555). Über die Einw. von Kupferchlorür auf Pseudocumol-diazoniumjodid-(5) vgl. HAN., BL., *B.* **33**, 2550. Die Zersetzung der Pseudocumoldiazoniumhaloide durch Wasser führt zur Bildung von Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 2525, 2532); zur Geschwindigkeit dieser Reaktion vgl. HAN., O.; EULER, *A.* **325**, 303. Bei Anwendung sehr geringer Wassermengen entstehen jedoch neben Pseudocumenol größere Mengen von Substitutionsprodukten des Pseudocumols (HAN., SEMPLE, *B.* **33**, 2535). Durch Belichtung wird die Zersetzung von Pseudocumol-diazoniumsulfat-(5) in verd. Schwefelsäure unter Bildung von Pseudocumenol beschleunigt (ORTON, COATES, BURDETT, *Soc.* **91**, 55). Bei der Einw. von Eisessig auf Pseudocumol-diazoniumbromid-(5) entsteht neben 5-Brom-pseudocumol das (nicht näher

beschriebene) Acetat des Pseudocumenols (HAN., SEMPLE). Beim Erwärmen einer Lösung von Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) mit Flußsäure entsteht 5-Fluor-pseudocumol (Bd. V, S. 402) (VALENTINER & SCHWARZ, D. R. P. 96153; *C.* **1898 I**, 1224; VA., *Z. Ang.* **12**, 1158). Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf eine gekühlte saure Lösung von Pseudocumol-diazoniumsulfat-(5) in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer erhält man Pseudocumol-sulfinsäure-(5) (Bd. XI, S. 14) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1141). Beim Vermischen einer Lösung von Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) mit einer gesättigten Natriumsulfitlösung scheidet sich das Natriumsalz der Pseudocumol-diazosulfonsäure-(5) (S. 76) ab, das durch weitere Behandlung mit Essigsäure und Zinkstaub in N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-hydrazin-N'-sulfonsäure (Bd. XV, S. 557) und dann durch konz. Salzsäure in 2.4.5-Trimethyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 555) übergeführt werden kann (HALLER, *B.* **18**, 90; vgl. WILLGERODT, HERZOG, *J. pr.* [2] **71**, 385). Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) gibt mit Acetoxim in Gegenwart von Kalilauge die Verbindung $C_{15}H_{24}O_2N_4$ (s. u.) (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 878; *A.* **353**, 238). Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) gibt mit Kaliumcyanid Pseudocumol-diazocyanid-(5) (S. 76) (HANTZSCH, DANZIGER, *B.* **30**, 2544; HAN., *B.* **31**, 636). Bei längerem Schütteln von festem Pseudocumol-diazoniumjodid-(5) mit einer wäßr. Suspension von Silbercyanid entsteht dagegen ein (nicht in festem Zustand erhaltenes) Doppelsalz von Pseudocumol-diazoniumcyanid-(5) und Silbercyanid (HAN., D.). Über die Reaktion von Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) mit benzolthiosulfonsaurem Kalium vgl.: TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 395; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 268.

Verbindung $C_{15}H_{24}O_2N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl.: BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus Pseudocumol-diazoniumchlorid-(5) und Acetoxim in Gegenwart von Kalilauge (BR., F., M., *B.* **39**, 878). — Bräunliche Nadeln (aus Ligroin). F: 98°.

Pseudocumol-diazocyanid-(5) $C_{10}H_{11}N_3 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 76.

Pseudocumol-diazophenylsulfon-(5) $C_{15}H_{16}O_2N_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. im Artikel Pseudocumol-diazocyanid-(5), S. 76.

Pseudocumol-diazosulfonsäure-(5) $C_9H_{12}O_3N_2S = (CH_3)_3C_6H_2\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 76.

2. ***2-Diazo-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Diazo-mesitylen*** $C_9H_{12}ON_2$. Bekannt nur in Form von Salzen des Mesitylen-diazoniumhydroxyds-(2) $C_9H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht durch Diazotierung von Mesidin (Bd. XII, S. 1160) mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Salzsäure unter Kühlung (BAMBERGER, *A.* **305**, 308). — Beim Eintragen von Mesitylendiazoniumchlorid in ammoniakalische Kupferoxydullösung entsteht Azomesitylen (S. 76) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 129). Gießt man auf —8° abgekühlte Mesitylendiazoniumchloridlösung in —10° kalte Natronlauge, so scheidet sich eine hellgelbe Masse ab; diese gibt an Salzsäure 5.7-Dimethyl-indazol (Syst. No. 3475) ab; der harzige Rückstand gibt an Äther 5.7-Dimethyl-indiazon-[2.4.6-trimethyl-phenylhydrazon] (3-[2.4.6-Trimethyl-benzolazo]-5.7-dimethyl-indazol (Syst. No. 3568) (s. nebenstehende Formel) ab; nebenher entstehen in geringer Menge: Mesitol (Bd. VI, S. 518), Mesitylen (Bd. V, S. 406), eso-Chlor-mesitylen (Bd. V, S. 408), Mesidin (Bd. XII, S. 1160) und Mesitylensäure (Bd. IX, S. 536) (BAMBERGER, *A.* **305**, 308). — Jodid $C_9H_{11}\cdot N_2\cdot I + 6$ oder $7H_2O$. *B.* Aus Mesitylendiazoniumchlorid und Kaliumjodidlösung im Kältegemisch (HANTZSCH, *B.* **33**, 2182). Goldgelbe Nädelchen; in Wasser farblos löslich; nur bei —5° im Exsiccator einige Zeit haltbar; verwittert bei 0° rasch und zersetzt sich in eso-Jod-mesitylen (Bd. V, S. 409) und etwas Mesitol (Bd. VI, S. 518). — Trijodid, Perjodid $C_9H_{11}\cdot N_2\cdot I_3$. *B.* Aus dem Monojodid durch Versetzen seiner alkoh. Lösung mit alkoh. Jodlösung (HANTZSCH, *B.* **28**, 2758). Dunkelbraune, bläulich schimmernde Nadeln; zersetzt sich gegen 70°.

5. 2 oder 3-Diazo-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2 oder 3-Diazo-p-cymol $C_{10}H_{14}ON_2$.

5-Nitroso-p-cymol-diazoniumnitrat-(2) oder 6-Nitroso-p-cymol-diazoniumnitrat-(3) [1] $C_{10}H_{12}O_4N_4$, Formel I oder II. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus

I. II.

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Cymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 420.

Vgl. S. 426 bis 428.

Salpetersäure und Arsenik) oder von Stickstofftetroxyd auf das Thymochinondioxim oder auf „p-Dinitrosocymol" (Bd. VII, S. 665) (OLIVERI-TORTORICI, *G.* **30** I, 534, 537, 538). — Kanariengelbe leichte Flocken. Zersetzt sich im Capillarrohr explosionsartig bei 56—60°; explodiert auch beim Schlag. Schwer löslich in organischen Solvenzien. Beständig auch in Lösung nur bei völliger Abwesenheit von Feuchtigkeit und bei niederer Temperatur. Gibt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion und die Diazo-Reaktionen. Zersetzt sich bei Berührung mit reinem oder angesäuertem Wasser unter Stickstoffentwicklung. Zerfällt selbst in absolut-ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung in 2.5-Dinitro-p-cymol (Bd. V, S. 425) bei gleichzeitiger starker Verharzung. Verharzt bei der Einw. von Kalilauge.

3. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

Diazo-Verbindungen $C_{10}H_8ON_2$.

1. ***1-Diazo-naphthalin, α-Diazo-naphthalin*** $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7\cdot N_2\cdot OH$.

α-Naphthalindiazoniumhydroxyd $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen: Aus α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) durch Diazotierung mit Natriumnitrit und stark überschüssiger Salzsäure (BÜLOW, SPROESSER, *B.* **41**, 1687). Durch Einw. von Amylnitrit auf α-Naphthylamin in absol. Alkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2052, 2057). Durch Einw. von Amylnitrit auf α-Naphthylaminnitrat in Alkohol (KN., *B.* **28**, 2058). Durch Einw. von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) auf Di-α-naphthyl-quecksilber (Syst. No. 2340) in Chloroform, neben anderen Produkten (KUNZ, *B.* **31**, 1530). — *Darstellung von α-Naphthalindiazoniumsalzen in fester Form.* (Vgl. auch die Angaben bei den einzelnen Salzen). Zur Darstellung des Chlorids löst man 2 g α-Naphthylamin in 20 g absol. Alkohol, leitet Chlorwasserstoff bis zur sauren Reaktion ein und fügt unter guter Kühlung 2,5 g Amylnitrit hinzu; dann wird bei ca. 20° filtriert und das Filtrat mit Äther versetzt (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2057). Zur Darstellung des Sulfats löst man 2 g α-Naphthylamin in 16 g absol. Alkohol, versetzt die Lösung mit 3 g konz. Schwefelsäure und fügt unter Eiskühlung 3 g Amylnitrit hinzu; nach 20 Minuten erwärmt man auf 25°, filtriert, kühlt wieder ab und versetzt mit dem 3—4-fachen Vol. Äther (KN., *B.* **28**, 2052). Zur Darstellung des Nitrats suspendiert man α-Naphthylaminnitrat in absol. Alkohol, versetzt unter Kühlung mit Amylnitrit, filtriert nach einigem Stehenlassen und fällt mit Äther (KN., *B.* **28**, 2058). — *Chemisches Verhalten* s. S. 511. — α-Naphthalindiazoniumsalze. Chlorid $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* und *Darst.* s. oben. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol) (KN., *B.* **28**, 2057). Zur Farbe des Salzes vgl. HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45** [1912], 3013 Anm. Schmilzt bei 96° unter Zersetzung (ODDO, *G.* **25** I, 337). Verpufft beim Erhitzen unter Hinterlassung eines harzigen dunkeln Rückstandes (KN., *B.* **28**, 2057). Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Nitrobenzol (KN., *B.* **28**, 2057). — Dichloridjodid $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und Chlorjod (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1101). Hellgelbes feinkrystallinisches Pulver. F: 98° (Zers.). Wenig beständig; gibt leicht Jod ab. — Perchlorat. Doppelbrechende Krystalle. Ist in trocknem Zustand sehr explosiv; sehr wenig löslich in Wasser (K. A. HOFMANN, ARNOLDI, *B.* **39**, 3148). — Sulfat $C_{10}H_7\cdot O\cdot SO_3H$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol durch Äther) (HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45** [1912], 3013 Anm.). Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, leicht in Methylalkohol, löslich in absol. Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (KN., *B.* **28**, 2052). Zersetzt sich bei 115° unter schwachem Verpuffen (ORNDORFF, KORTRIGHT, *Am.* **13**, 155). — Nitrat $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Krystalle. Explodiert beim Erhitzen, durch Schlag oder durch Reibung unter starker Detonation; leicht löslich in Wasser, Eisessig, Methylalkohol und Aceton, löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff (KN., *B.* **28**, 2058). — p-Toluolthiosulfonat $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 113) (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 399; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Rotes krystallinisches Pulver; löslich in Wasser (T., E.). Leicht zersetzlich (D., H.; vgl. T., E.). — α-Naphthalinthiosulfonat $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 171) (T., E.; vgl. DY., HANTZSCH). Braunes krystallinisches Pulver (T., E.). Leicht zersetzlich (D., H.; vgl. T., E.). — β-Naphthalinthiosulfonat $C_{10}H_7\cdot N_2\cdot E\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus α-Naphthalindiazoniumchlorid und β-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 190) (T., E.; vgl. DY., HANTZSCH). Gelb, krystallinisch (T., E.). Leicht zersetzlich (D., H.; vgl. T., E.).

Vgl. S. 426 bis 428.

α-Naphthalin-isodiazohydroxyd, *α*-Naphthalin-anti-diazohydroxyd $C_{10}H_8ON_2 = \begin{matrix} C_{10}H_7 \cdot N \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Kaliumsalz. *B.* Man trägt 1 Tl. einer 25%igen *α*-Naphthalindiazoniumchloridlösung in 8 Tle. konz. Kalilauge ein und erhitzt möglichst schnell auf 110—120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662). Krystallinisch.

Chemisches Verhalten des α-Diazo-naphthalins.

Bei der Einw. einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge auf die eiskalte alkalische Lösung von *α*-Naphthalindiazoniumchlorid entsteht Naphthalin (FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 587). Geschwindigkeit der Zersetzung von *α*-Naphthalindiazoniumchlorid in wäßr. Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 208. Einw. von Soda auf die wäßr. Lösung des *α*-Naphthalindiazoniumchlorids: FRANKLAND, *Soc.* **37**, 750. Trägt man *α*-Naphthalindiazoniumchloridlösung in konz. Kalilauge ein und erhitzt möglichst schnell auf 110—120°, so entsteht Kalium-*α*-naphthalin-isodiazotat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662). *α*-Naphthalindiazoniumchlorid liefert beim Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure *α*-Chlornaphthalin und *α*-Naphthol (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* **18**, 1939). Beim Eintragen von *α*-Naphthalindiazoniumchloridlösung in gekühlte alkalische Kaliumsulfitlösung entsteht das Kaliumsalz der *α*-Naphthalindiazosulfonsäure (S. 80) (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 80). Läßt man eine Lösung von *α*-Naphthalindiazoniumchlorid nach Zusatz von Natriumacetat in eine Lösung von Natriumsulfit laufen und leitet dann Schwefeldioxyd in die Lösung, so entsteht *α.α'*-Azonaphthalin (S. 78) (LANGE, D. R. P. 78225; *Frdl.* **4**, 1016). *α.α'*-Azonaphthalin wird auch gebildet, wenn man Cupro-natrium-thiosulfat auf *α*-Naphthalindiazoniumchlorid einwirken läßt (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 3968). Kocht man 50 g *α*-Naphthalindiazoniumsulfat mit absol. Alkohol, so entstehen 10 g Naphthalin und 8 g 1-Äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 606) (ORNDORFF, KORTRIGHT, *Am.* **13**, 155).

***α*-Naphthalindiazocyanid** $C_{11}H_7N_3 = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot CN$ s. S. 79.

***α*-Naphthalindiazophenylsulfon** $C_{16}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 80.

***α*-Naphthalindiazosulfonsäure** $C_{10}H_8O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot N:N \cdot SO_3H$ s. S. 80.

***α*-Naphthalindiazonium-p-toluolthiosulfonat** $C_{17}H_{14}O_2N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot N(:N) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ und analoge Verbindungen s. S. 510.

2.4-Dibrom-naphthalin-diazoniumsulfat-(1) $C_{10}H_6O_4N_2Br_2S = C_{10}H_5Br_2 \cdot N(:N) \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Durch Diazotierung von 2.4-Dibrom-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1257) (ORTON, *Chem. N.* **87**, 21). — Nadeln. — Geht in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in 4-Brom-1-diazo-naphthol-(2) $C_{10}H_5ON_2Br$ (S. 534) über.

2-Nitro-naphthalin-diazoniumsulfat-(1) $C_{10}H_7O_6N_3S = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(:N) \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt 2-Nitro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1258) in alkoh. Lösung zunächst mit überschüssiger konz. Schwefelsäure, sodann unter guter Kühlung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Amylnitrit (ORNDORFF, CAUFFMAN, *Am.* **14**, 47). — Gelbe Nadeln. Verpufft schwach beim Erhitzen. Unlöslich in Äther und in absol. Alkohol, löslich in Wasser und verd. Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von 2-Nitronaphthol-(1) (Bd. VI, S. 615).

4-Nitro-naphthalin-diazoniumnitrat-(1) $C_{10}H_6O_5N_4 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(:N) \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Man fügt zu einer absolut-alkoholischen Lösung von 4-Nitro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1259) zunächst überschüssige verdünnte Salpetersäure, sodann etwas mehr als die theoretische Menge Amylnitrit (O., C., *Am.* **14**, 53). — Hellgelbe Nadeln. Explodiert schwach beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Äther.

2. ***2-Diazo-naphthalin. β-Diazo-naphthalin*** $C_{10}H_8ON_2$.

β-Naphthalindiazoniumhydroxyd $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen: Aus *β*-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) durch Diazotierung mit Natriumnitrit und Salzsäure (SCHEID, *B.* **34**, 1813). Durch Einw. von Amylnitrit auf *β*-Naphthylamin in absol. Alkohol bei Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2052, 2057). Durch Einw. von Amylnitrit auf *β*-Naphthylaminnitrat in Alkohol (KN., *B.* **28**, 2058). — *Darst. von β-Naphthalindiazoniumsalzen in fester Form* (vgl. auch die Angaben bei den einzelnen Salzen). Zur Darstellung des Chlorids löst man 2 g *β*-Naphthylamin in ca. 8 g absol. Alkohol, leitet Chlorwasserstoff bis zur stark sauren Reaktion ein, fügt unter guter Kühlung 2,5 g Amylnitrit hinzu und fällt mit Äther (KN., *B.* **28**, 2057). Zur Darstellung des Sulfats löst man 2 g *β*-Naphthylamin in

Vgl. S. 426 bis 428.

60 g absol. Alkohol, fügt 35 g konz. Schwefelsäure hinzu, trägt sodann bei 30° allmählich 2,5 g Amylnitrit ein und fällt mit Äther (KN., *B.* **28**, 2052). Zur Darstellung des Nitrats fügt man zu einer Suspension von 2 g frisch bereitetem β-Naphthylaminnitrat in ca. 20 g absol. Alkohol unter Kühlung 2,5 g Amylnitrit, läßt 20—30 Minuten in der Kälte stehen, erwärmt auf ca. 20°, filtriert und versetzt das Filtrat mit dem 5-fachen Vol. Äther (KN., *B.* **28**, 2058). — *Chemisches Verhalten* s. S. 513. — β-Naphthalindiazoniumsalze. Chlorid $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* und *Darst.* s. S. 511. Gelbe Nädelchen (KN., *B.* **28**, 2057). Verpufft lebhaft beim Erhitzen und explodiert durch Schlag (KN.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff (KN.). Wirkung des Lichts auf die wäßr. Lösung des Chlorids und Verwendung des Chlorids in der Photographie: ANDRESEN, *B.* **34**, 1669; RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1676. — Dichloridjodid $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot Cl_2I$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und Chlorjod (FROEHLICH, D.R.P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Hellgelbes feinkrystallinisches Pulver. F: 90° (Zers.). Ziemlich beständig. — Perchlorat. Krystalle. Ist in trocknem Zustand sehr explosiv; sehr wenig löslich in Wasser (K. A. HOFMANN, ARNOLDI, *B.* **39**, 3148). — Sulfat $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* und *Darst.* s. S. 511. Weiße Blättchen (aus Methylalkohol + Äther). Verpufft beim Erhitzen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (KN., *B.* **28**, 2052). — Nitrat $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* und *Darst.* s. S. 511, 512. Weiße Nadeln (aus Eisessig oder Methylalkohol). Explodiert beim Erhitzen oder durch Schlag; leicht löslich in Wasser, Eisessig, Aceton und Methylalkohol, weniger in Äthylalkohol, unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol (KN., *B.* **28**, 2058). — Benzolthiosulfonat $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von β-Naphthalindiazoniumchlorid und benzolthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 81) (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 400; DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Citronengelbe Nadeln (D., H.). Löslich in Wasser (T., E.; D., H.), löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (D., H.). Zersetzt sich auch in trocknem Zustand sehr rasch unter Bildung von Schwefel und β-Naphthalindiazophenylsulfon (S. 82) (D., H.; vgl. T., E.). Die wäßr. Lösung reagiert mit β-Naphthol in alkal. Lösung sofort unter Farbstoffbildung (D., H.). — p-Toluolthiosulfonat $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und p-toluolthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 113) in wäßr. Lösung (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 401; vgl. D., H.). Gelbe Nadeln (T., E.). Leicht zersetzlich (D., H.; vgl. T., E.). — α-Naphthalinthiosulfonat $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und α-naphthalinthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 171) in wäßr. Lösung (T., E., *J. pr.* [2] **62**, 402; vgl. D., H.). Hellgelbes krystallinisches Pulver (T., E.). Leicht zersetzlich (D., H.; vgl. T., E.). — $2\,C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot Cl + CuCl$. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und Kupferchlorür (MATHIS, *B.* **21**, 1097, Anm. 1). — $C_{10}H_7 \cdot N_2 \cdot Br + 2\,CuBr$. Ist nach HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2544 als feste Lösung von farbiger Syndiazoform in farbloser Diazoniumform aufzufassen. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumbromidlösung und einer Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoffsäure (LELLMANN, REMY, *B.* **19**, 810). Feuerroter Niederschlag; zersetzt sich beim Aufbewahren oder beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 2-Brom-naphthalin (L., R.).

β-Naphthalin-isodiazohydroxyd, β-Naphthalin-anti-diazohydroxyd $C_{10}H_8ON_2 = \begin{matrix} C_{10}H_7 \cdot N \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$ und seine Salze. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch Diazotierung von β-Naphthylamin in Salzsäure und Eintragen der Diazoniumsalzlösung in Natronlauge unter Kühlung (BÖCKING, Dissertation [Basel 1894], S. 25; vgl. BAM., *B.* **27**, 680). Das Kaliumsalz bildet sich beim allmählichen Eintragen von 10 Gewichtsteilen einer 10%igen Lösung von β-Naphthalin-diazoniumchlorid in eine auf 120° erhitzte Lösung von 25 Gewichtsteilen Kaliumhydroxyd in 5 Gewichtsteilen Wasser unter gutem Rühren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84389; *Frdl.* **4**, 666). Das freie β-Naphthalin-isodiazohydroxyd wird aus den eiskalten wäßrigen Lösungen der Alkalisalze durch Essigsäure abgeschieden (Bö., Dissertation, S. 13; BAM., *B.* **29**, 449). — Weiße Krystalle. Wird schon nach wenigen Minuten gelb, dann braun und ist nach 1/4-stdg. Verweilen im Vakuum unter Gasentwicklung in eine tiefschwarze poröse Masse zerfallen; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (Bö., Dissertation, S. 13). — Natriumsalz $NaC_{10}H_7ON_2 + H_2O$ (Bö., Dissertat., S. 27; A. ENGLER, *B.* **33**, 2189). Weiße Krystalle. Wird im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd wasserfrei (A. E.). Ist in diesem Zustand längere Zeit im Vakuumexsiccator haltbar (A. E.). Löslich in viel Wasser (A. E.), ziemlich löslich in warmem absolutem Alkohol, leicht in Alkalien (Bö., Dissertation, S. 27). In wäßr. Lösung tritt schnell Zersetzung ein (Bö., Dissertation, S. 27). Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen auf der Faser: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 83010; *Frdl.* **4**, 671. — Kaliumsalz. Graue Körner (B. A. S. F., D. R. P. 84389; *Frdl.* **4**, 666). — Silbersalz $AgC_{10}H_7ON_2$. Weißer lichtempfindlicher Niederschlag; verpufft beim Erhitzen ziemlich heftig; läßt sich in trocknem Zustand im Dunkeln längere Zeit aufbewahren (Bö., Dissertation, S. 27).

Vgl. S. 426 bis 428.

Chemisches Verhalten des β-Diazo-naphthalins.

Läßt man eine alkal. Ferricyankaliumlösung auf eine alkal. Lösung von β-Diazonaphthalin einwirken, so entstehen 2-Diazo-naphthol-(1) $C_{10}H_6ON_2$ (S. 533) und β-Diazonaphthalinsäure (Syst. No. 2219) (BAMBERGER, *B.* **27**, 680). Beim Kochen von β-Naphthalindiazoniumchlorid mit Wasser entsteht β-Naphthol (KNOEVENAGEL, *B.* **28**, 2057). Geschwindigkeit der Zersetzung von β-Naphthalindiazoniumchlorid in wäßr. Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 209. Läßt man β-Naphthalindiazoniumchlorid mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure 48 Stunden stehen und erhitzt dann, so bilden sich β-Chlor-naphthalin (Bd. V, S. 541) und β-Naphthol (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* **18**, 1940). Läßt man Kupferpulver und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf β-Naphthalindiazoniumchlorid einwirken, so entsteht β-Chlor-naphthalin (GATTERMANN, *B.* **23**, 1221). β-Chlor-naphthalin wird auch bei der Elektrolyse einer mit Kupferchlorid versetzten Lösung von β-Naphthalindiazoniumchlorid an Kupferkathoden unterhalb 0° erhalten (VOTOČEK, ZENÍŠEK, *Z. El. Ch.* **5**, 486; *C.* **1899** I, 1145). Läßt man eine Lösung von β-Naphthalindiazoniumchlorid nach Zusatz von Natriumacetat in eine Lösung von Natriumsulfit einlaufen und leitet dann Schwefeldioxyd in die Lösung, so entsteht β.β'-Azonaphthalin (S. 80) (LANGE, D. R. P. 78225; *Frdl.* **4**, 1016). β.β'-Azonaphthalin wird auch erhalten, wenn man β-Naphthalindiazoniumchloridlösung unter Kühlung in gekühlte alkalische Kaliumsulfitlösung einträgt und den ausgefallenen Niederschlag (nicht näher beschriebenes Kaliumsalz der β-Naphthalindiazosulfonsäure) der spontanen Zersetzung überläßt (HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 82). Bei der Einw. von Cuprocuprisulfit und Kaliumnitritlösung auf β-Naphthalindiazoniumsulfat entsteht β-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 555) (HANTZSCH, BLAGDEN, *B.* **33**, 2547, 2553). Beim Erwärmen von β-Naphthalindiazoniumchlorid mit Benzol unter Zusatz von Aluminiumchlorid bildet sich β-Chlornaphthalin und daneben 2-Benzolazo-naphthalin (MÖHLAU, BERGER, *B.* **26**, 1995, 2000). Beim Erhitzen von 50 g β-Naphthalindiazoniumnitrat mit absol. Alkohol entstehen 10 g 2-Äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 641) und 2 g Naphthalin, neben geringen Mengen 1-Nitro-naphthol-(2) (Bd. VI, S. 653) und 1.8-Dinitro-naphthol-(2) (ORNDORFF, KORTRIGHT, *Am.* **13**, 162).

β-Naphthalindiazocyanid $C_{11}H_7N_3 = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 81.

β-Naphthalindiazophenylsulfon $C_{16}H_{12}O_2N_2S = C_{10}H_7\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 82.

1-Chlor-naphthalin-diazoniumsulfat-(2) $C_{10}H_7O_4N_2ClS = C_{10}H_6Cl\cdot N(\vdots N)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Durch Diazotierung von 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) (ORTON, *Chem. N.* **87**, 21). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Essigsäure, ziemlich in Methylalkohol. Färbt sich an der Luft bald gelb. — Verwandelt sich in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat in 2-Diazo-naphthol-(1) $C_{10}H_6ON_2$ (S. 533).

x-Brom-naphthalin-diazoniumperbromid-(2) $C_{10}H_6N_2Br_4 = C_{10}H_6Br\cdot N(\vdots N)\cdot Br_3$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in ein gekühltes Gemisch aus β-Naphthylhydrazin (Bd. XV, S. 568) und Salzsäure (D: 1,19) (MICHAELIS, *B.* **26**, 2195). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Unbeständig. — Liefert beim Eintragen in Ammoniak x-Brom-2-azido-naphthalin (Bd. V, S. 565).

1.6-Dibrom-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) $C_{10}H_5N_2ClBr_2 = C_{10}H_5Br_2\cdot N(\vdots N)\cdot Cl$. *B.* Durch Diazotieren von 1.6-Dibrom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1312) in salzsaurer Lösung (CLAUS, PHILIPSON, *J. pr.* [2] **43**, 53). — Chloroplatinat $2C_{10}H_5N_2ClBr_2 + PtCl_4$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag.

1.4.6-Tribrom-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_5ON_2Br_3 = C_{10}H_4Br_3\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ bezw. seine Salze. *B.* Die Salze entstehen beim Behandeln von 1.4.6-Tribrom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1312) mit Natriumnitrit und überschüssiger Säure bei 0° (CLAUS, JÄCK, *J. pr.* [2] **57**, 14, 17). — Beim Kochen der wäßr. Lösung des Chlorids entsteht 4.6-Dibrom-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 722). Beim Kochen des Sulfats mit absol. Alkohol entsteht 1.4.6-Tribrom-naphthalin (Bd. V, S. 550). — Sulfat. Goldgelbes krystallinisches Pulver.

1-Nitro-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen durch Diazotierung von 1-Nitro-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1313) in alkoholisch-saurer Lösung mittels Amylnitrit (ORNDORFF, CAUFFMAN, *Am.* **14**, 50, 53). — Beim Kochen der Salze mit Alkohol entsteht ausschließlich α-Nitro-naphthalin (O., C.). Das Sulfat gibt bei längerem Stehen in verdünnter schwefelsaurer Lösung 2-Diazo-naphthol-(1) (S. 533) neben einer (nicht näher untersuchten) schwarzen Verbindung, die bei 115° verpufft (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2214). — Sulfat $O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Orangegelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen; leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (O., C.). — Nitrat $O_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Hellgelbe Nadeln. Explodiert beim Erhitzen; löslich in Wasser, unlöslich in Äther (O., C.).

Vgl. S. 426 bis 428.

4. Monodiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. **Fluoren-diazoniumhydroxyd-(2)** $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $C_{13}H_9 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer 40° warmen Suspension von salzsaurem 2-Amino-fluoren (Bd. XII, S. 1331) in verd. Salzsäure (DIELS, *B.* **34**, 1760). Tiefgelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) (D.). Färbt sich bei ca. 116° bräunlich und zersetzt sich bei 119—120° (korr.) unter Aufschäumen (D.). Löslich in 40 Tln. Wasser von 18° (D.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (D.). Einfluß des Lichts auf die Geschwindigkeit der Zersetzung in wäßr. Lösung: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1676. — Bromid. Weißliche Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (D.). — Jodid. Gelb. Schwer löslich in heißem Wasser (D.).

CH_2 … $\cdot N(:N) \cdot OH$

2. Diazo-Verbindungen $C_{14}H_{12}ON_2$.

1. ***Stilben-diazoniumhydroxyd-(2)*** $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form des Sulfats bekannt). — Sulfat $C_{14}H_{11} \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Man fügt zu der alkoh. Lösung des 2-Amino-stilbens (Bd. XII, S. 1332) konz. Schwefelsäure und diazotiert mit Amylnitrit (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 904). Nadeln. Färbt sich an der Luft rot. Liefert bei der Behandlung mit Kupferpulver viel Benzaldehyd. Gibt mit alkal. β-Naphthollösung einen hellroten Azofarbstoff.

4-Nitro-stilben-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $O_2N \cdot C_{14}H_{10} \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Man gibt zu der alkoh. Lösung des 4-Nitro-2-amino-stilbens (Bd. XII, S. 1332) Amylnitrit und leitet Chlorwasserstoff ein (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 905). Dunkelgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 107°. — Sulfat $O_2N \cdot C_{14}H_{10} \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-stilben, gelöst in Alkohol, durch Zufügen von konz. Schwefelsäure und Amylnitrit (S., H., *B.* **39**, 904). Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 135° und 157°. Schwer löslich in Wasser.

2. ***Stilben-diazoniumhydroxyd-(4)*** $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$.

2-Nitro-stilben-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen durch Diazotierung von 2-Nitro-4-amino-stilben (Bd. XII, S. 1332) in alkoholisch-saurer Lösung mit Amylnitrit (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 902). Das Chlorid entsteht auch durch Diazotierung von 2-Nitro-4-amino-stilben in wäßrig-salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (PFEIFFER, MONATH, *B.* **39**, 1305). — Beim Kochen des Sulfats mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (S., H.) oder beim Behandeln des Chlorids in Alkohol mit alkal. Zinnoxydullösung bei 0° (PF., M.) entsteht 2-Nitro-stilben (Bd. V, S. 636). Durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet sich 2-Nitro-4-hydrazino-stilben (Bd. XV, S. 580) (S., H.). — Chlorid $O_2N \cdot C_{14}H_{10} \cdot N_2 \cdot Cl$. Dunkelviolette Flitter. Färbt sich an der Luft rot und wird beim Auswaschen mit Alkohol braun und amorph (S., H.). Verpufft bei 105—110° (PF., M.). Zersetzungspunkt: 120° (S., H.). — Sulfat $O_2N \cdot C_{14}H_{10} \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. Hellbraune Nadeln. Schwärzt sich bei 108°, zersetzt sich bei 165° unter Explosion (S., H.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther; ziemlich schwer löslich in Wasser unter teilweiser Zersetzung (S., H.). — Nitrat $O_2N \cdot C_{14}H_{10} \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. Hellbraune Nadeln. Explodiert beim Erhitzen sehr heftig (S., H.).

B. Bisdiazo(Tetrazo)-Verbindungen.

1. Bisdiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_4$.

Bisdiazo-Verbindungen $C_6H_6O_2N_4$.

1. ***Benzol-bis-diazoniumhydroxyd-(1.3)*** $C_6H_6O_2N_4 = C_6H_4[N(:N) \cdot OH]_2$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen einer Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin in die Lösung von stark überschüssigem Natriumnitrit und stark überschüssiger Salzsäure (GRIESS, *B.* **19**, 317). Das Chlorid entsteht auch beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Suspension von salzsaurem m-Phenylendiamin in der fünffachen Menge konz. Salzsäure im Kältegemisch bis zur Lösung; man fällt mit Alkohol (HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 93). — Chlorid $C_6H_4(N_2 \cdot Cl)_2$. Sehr unbeständig; löslich in Eiswasser ohne Stickstoff-

Vgl. S. 426 bis 428.

entwicklung; sehr explosiv (H., B.). — Sulfat $C_6H_4(N_2 \cdot O \cdot SO_3H)_2$. *B.* Durch Fällen der Lösung des Chlorids mit Schwefelsäure und Alkohol (H., B.). Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Löst sich in Wasser mit roter Farbe. — Chloroaurat $C_6H_4(N_2Cl)_2 + 2AuCl_3$. Gelbe Nädelchen. Explosiv (G.). — Chloroplatinat $C_6H_4(N_2 \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Explodiert heftig beim Erhitzen; fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (G.). Liefert beim Erhitzen mit trockner Soda 1.3-Dichlor-benzol (G.).

2. ***Benzol-bis-diazoniumhydroxyd-(1.4)*** $C_6H_6O_2N_4 = C_6H_4[N(:N) \cdot OH]_2$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid kann analog dem Benzol-bis-diazoniumchlorid-(1.3) dargestellt werden; vgl. dazu GRIESS, *B.* **19**, 319; HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 92. — Chlorid $C_6H_4(N_2 \cdot Cl)_2$. Außerordentlich unbeständige und explosive gelbliche Nadeln. Löslich in Eiswasser unter Stickstoffentwicklung (H., B.). — Sulfat $C_6H_4(N_2 \cdot O \cdot SO_3H)_2$. *B.* Durch Fällen der Lösung des Chlorids mit Schwefelsäure und Alkohol (H., B.). Nadeln. Verpufft schwach beim Erwärmen; ist in wäßr. Lösung bei 0° ziemlich beständig. — Chloroplatinat $C_6H_4(N_2 \cdot Cl)_2 + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Explosiv; liefert beim Erhitzen mit Soda 1.4-Dichlor-benzol (G.).

2. Bisdiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_4$.

1. **Diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4′) (Tetrazodiphenyl)** $C_{12}H_{10}O_2N_4 = HO \cdot N(:N)C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.* Die Salze entstehen durch Diazotierung von Benzidin (Bd. XIII, S. 214) mit Natriumnitrit in Gegenwart von Mineralsäure (BÖTTIGER, D. R. P. 28753; *Frdl.* **1**, 471). — *Darstellung von Diphenyl-bis-diazoniumsalzen in fester Form* (vgl. auch die Angaben bei den einzelnen Salzen). Das Chlorid wird erhalten, wenn man 50 g Benzidin in 300 g absol. Alkohol löst, Chlorwasserstoff bis zur stark sauren Reaktion einleitet, auf +5° abkühlt, allmählich mit 65 g Isoamylnitrit versetzt und zu dem klaren Filtrat 100 g Äther zufügt (CASTELLANETA, *B.* **30**, 2800). Das Chlorid wird ferner erhalten, wenn man 50 g fein gepulvertes salzsaures Benzidin mit 100 g 10%iger Salzsäure mischt, in die auf +5° abgekühlte Lösung nitrose Gase bis zur Lösung einleitet und die filtrierte Lösung mit überschüssigem absol. Alkohol versetzt (CA., *B.* **30**, 2800). Das Chlorid läßt sich auch erhalten durch Einleiten von nitrosen Gasen (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) in eine Paste aus 1 Tl. salzsaurem Benzidin und 3 Tln. Wasser unter Eiskühlung und Eingießen der entstandenen Lösung in das 6-fache Volumen Alkohol (WINSTON, *Am.* **31**, 133). Das Sulfat wird erhalten, wenn man eine konzentrierte wäßrige Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumnitrat mit der hinreichenden Menge kalter Schwefelsäure mischt, mit Wasser verdünnt und mit starkem Alkohol fällt (GRIESS, *Soc.* **20**, 93). Das Nitrat wird erhalten, wenn man in eine kalte konzentrierte wäßrige Lösung von salpetersaurem Benzidin nitrose Gase einleitet, filtriert, das Filtrat mit dem 2-fachen Vol. starken Alkohols versetzt und dann mit Äther fällt (GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **12**, 419; **13**, 382; *Soc.* **20**, 92; *J.* **1864**, 435; **1866**, 460).

Chemisches Verhalten. Trägt man die Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid unter guter Kühlung in die salzsaure Lösung von Zinnchlorür ein und erhitzt hierauf auf dem Wasserbade, so erhält man 4.4′-Dihydrazino-diphenyl (Bd. XV, S. 585) (ARHEIDT, *A.* **239**, 208). Beim Zersetzen von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid mit konzentrierter, wäßriger Fluorwasserstoffsäure (VALENTINER, SCHWARZ, D. R. P. 96153; *C.* **1898** I, 1224), zweckmäßig in Gegenwart von Eisenchlorid (VAL., SCHWARZ, D. R. P. 186005; *C.* **1907** II, 956), entsteht 4.4′-Difluor-diphenyl (Bd. V, S. 579). Beim Behandeln des Diphenyl-bis-diazoniumnitrats mit Jodwasserstoffsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 333) oder beim Erwärmen des Diphenyl-bis-diazoniumchlorids mit einer Kaliumjodidlösung (WILLGERODT, HILGENBERG, *B.* **42**, 3826) entsteht 4.4′-Dijod-diphenyl (Bd. V, S. 581). Beim Kochen von Diphenyl-bis-diazoniumnitrat mit Wasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 96; SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 334) oder beim Einleiten von Wasserdampf in die schwefelsaure Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumsulfat entsteht 4.4′-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 991) (HIRSCH, *B.* **22**, 335). Zur Zersetzung der wäßr. Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid vgl. CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1438. Einfluß des Lichts auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Bis-diazoniumchlorids in wäßr. Lösung: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1672, 1677. Einw. von heißer konzentrierter Schwefelsäure auf (festes) Diphenyl-bis-diazoniumsulfat: GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **13**, 383; *J.* **1866**, 462; *Soc.* **20**, 98; vgl. MOIR, *Soc.* **91**, 1305. Mischt man Diphenyl-bis-diazoniumchlorid und unterphosphorige Säure bei 0° und läßt stehen, so wird Diphenyl erhalten (MAI, *B.* **35**, 163). Beim Erhitzen von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid mit konz. Alkalilauge auf 110—120° entstehen (nicht näher beschriebene) Diphenyl-bis-isodiazotate (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 662). Bei der Einw. von Ammoniak auf Diphenyl-bis-diazonium-

Vgl. S. 426 bis 428.

perbromid erhält man 4.4'-Diazido-diphenyl (Bd. V, S. 585) (GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **13**, 384; *Soc.* **20**, 94; *J.* **1864**, 436; *J. pr.* [1] **101**, 91).

Diphenyl-bis-diazoniumchlorid liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol auf dem Wasserbade 1-Phenyl-4-[4-chlor-phenyl]-benzol (Bd. V, S. 696) und 4.4'-Dichlor-diphenyl (Bd. V, S. 579) (CASTELLANETA, *B.* **30**, 2800). Läßt man auf eine wäßr. Diphenyl-bis-diazoniumacetatlösung Phenyldinitromethankalium (Bd. V, S. 344) einwirken und behandelt sodann das Reaktionsprodukt mit feuchtem Äther oder mit Chloroform, so erhält man Diphenylen-(4.4')-bis-benzoyldiimid (S. 88) (PONZIO, *G.* **39** I, 665). Die Einw. von Methylalkohol auf Diphenyl-bis-diazoniumchlorid liefert als Hauptprodukt p.p-Dianisol (Bd. VI, S. 991); daneben entsteht spurenweise Diphenyl (WINSTON, *Am.* **31**, 135). Erwärmt man eine äthylalkoholische Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid auf ca. 35—40°, so wird eine Diazoniumgruppe abgespalten, so daß in der Lösung Diphenyl-diazoniumchlorid-(4) $C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$ enthalten ist; daher wird beim Eintragen einer so hergestellten Lösung in alkal. Phenollösung Diphenyl-⟨4 azo 4⟩-phenol (S. 109) gebildet (WEDEKIND, *B.* **31**, 479; *A.* **300**, 253). Beim Kochen von Diphenyl-bis-diazoniumsulfat mit Alkohol erhält man Diphenyl (Bd. V, S. 576) (GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **13**, 382, 383; *Soc.* **20**, 97); dieses entsteht auch bei der Einw. von Alkohol auf Diphenyl-bis-diazoniumchlorid am besten in Gegenwart von Zinkstaub (WINSTON, *Am.* **31**, 140). Kocht man das Diphenyl-bis-diazoniumperbromid mit Alkohol, so erhält man 4.4'-Dibrom-diphenyl (GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **13**, 383; *Soc.* **20**, 102; *J.* **1864**, 436; **1866**, 463). Zersetzung des Diphenyl-bis-diazoniumchlorids durch Alkohole unter verschiedenen Bedingungen: WINSTON, *Am.* **31**, 137, 140. Bringt man 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumsalz mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-phenol in sodaalkalischer Lösung zusammen, so entsteht ein Produkt, das durch Kochen mit Wasser [4-Oxy-diphenyl]-⟨4' azo 4⟩-2-nitro-phenol (S. 173) liefert (TÄUBER, D. R. P. 61571; *Frdl.* **3**, 797). Aus Diphenyl-bis-diazoniumacetat und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) entsteht 4.4'-Bis-[(diacetyl-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-[azoacetylaceton], Bd. XV, S. 585) (FAVREL, *C. r.* **128**, 318; *Bl.* [3] **27**, 329). Die Einw. von überschüssigem Kaliumcyanid auf Diphenyl-bis-diazoniumchlorid liefert Diphenyl-bis-diazocyanid-(4.4') (S. 88) (EULER, *C.* **1907** I, 1572). Aus Diphenyl-bis-diazoniumacetat und Malonsäuredimethylester (Bd. II, S. 572) entsteht 4.4'-Bis-[(dicarbomethoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-azomalonsäuredimethylester, Bd. XV, S. 586) (FAVREL, *Bl.* [3] **27**, 318; *C. r.* **128**, 830). Tröpfelt man eine möglichst neutrale Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumsulfat in eine 4%ige, auf etwa 70° erwärmte Lösung von äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) und verseift das Reaktionsprodukt durch Kochen mit alkoh. Kalilauge, so erhält man 4.4'-Disulfhydryl-diphenyl (Bd. VI, S. 993) (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 211). Aus 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumsalz und 2 Mol.-Gew. Salicylsäure in alkal. Lösung entsteht Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 5⟩-salicylsäure] (Chrysamin R) (S. 252) (BAYER & Co., D. R. P. 31658; *Frdl.* **1**, 465). Läßt man 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure (Bd. III, S. 630) in alkal. Lösung einwirken, so erhält man die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH\cdot N \\ C_6H_4\cdot N:N \end{matrix}\!\!>C\cdot CO\cdot CH_3$ (?) (Syst. No. 4123) (WEDEKIND, *A.* **300**, 249; vgl. indessen LE FÈVRE, *Soc.* **1929** I, 734). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. Acetessigester (Bd. III, S. 632) in eiskalter alkalischer Lösung entsteht die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_4\cdot NH\cdot N \\ C_6H_4\cdot N:N \end{matrix}\!\!>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (?) (Syst. No. 4173) (WE., *A.* **295**, 332). Die Einw. von 1 Mol.-Gew. Diphenyl-bis-diazoniumchlorid auf 2 Mol.-Gew. Acetessigester in eiskalter alkalischer Lösung liefert 4.4'-Bis-[(acetyl-carbäthoxy-methylen)-hydrazino]-diphenyl (Diphenyl-4.4'-bis-azoacetessigsäureäthylester, Bd. XV, S. 585) (WE., *A.* **295**, 333). Aus Diphenyl-bis-diazoniumchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium (Bd. XI, S. 6) entsteht Diphenyl-bis-diazophenylsulfon-(4.4') (S. 88) (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 379). Über die Einw. von Diphenyl-bis-diazoniumsalz auf das Natriumsalz der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (R-Salz, Bd. XI, S. 288) vgl.: G. SCHULTZ, *B.* **17**, 461; VAUBEL, SCHEUER, *C.* **1906** I, 510. Diphenyl-bis-diazoniumnitrat liefert in wäßr. Lösung mit Anilin 4.4'-Bis-benzoldiazoamino-diphenyl (Syst. No. 2233) (GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **13**, 384; *J.* **1864**, 436; *Soc.* **20**, 94); diese Verbindung entsteht auch, wenn man eine auf —5° abgekühlte wäßrige Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid in eine alkoh. Anilinlösung in Gegenwart von Natriumcarbonat einträgt (VIGNON, *C. r.* **142**, 583; *Bl.* [3] **35**, 318). Läßt man Diphenyl-bis-diazoniumchlorid 2—3 Tage mit der äquimolekularen Menge salzsaurem Benzidin in wäßr. Lösung bei 10—20° stehen, so bildet sich (nicht näher beschriebenes) 4-Amino-diphenyl-diazoniumchlorid-(4') (TÄUBER, *B.* **27**, 2628; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 51576; *Frdl.* **2**, 469). Läßt man daher eine Lösung von Bis-diazoniumchlorid mit Benzidin, gelöst in Salzsäure, bei 10—20° 2—3 Tage stehen und zersetzt sodann das hierbei entstandene 4-Amino-diphenyl-diazoniumchlorid-(4') nach der SANDMEYERschen Methode mit salzsaurer Kupferchlorür-Lösung, so erhält man 4'-Chlor-4-amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1319) (GELMO, *B.* **39**, 4176). Aus Diphenyl-bis-diazoniumsalz und Sulfanil-

säure (Bd. XIV, S. 695) bei Gegenwart von Natriumacetat bildet sich eine Diazoaminoverbindung (BAYER & Co., D. R. P. 32958; *Frdl.* **1**, 466; vgl. dazu G. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl., Bd. II, S. 309); die Reaktion mit Naphthionsäure (Bd. XIV, S. 739) liefert dagegen Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] (S. 410) (BÖTTIGER, D. R. P. 28753; *Frdl.* **1**, 470; *Schultz, Tab.* No. 307; WITT, *B.* **19**, 1720). Aus Diphenyl-bis-diazoniumsalz und N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium entsteht eine Verbindung $C_{36}H_{28}O_{10}N_6S_4$ (s. u.) (SCHROETER, *B.* **39**, 1568; SCH., Privatmitteilung). Aus Diphenyl-bis-diazoniumsalz und überschüssigem Piperidin (Syst. No. 3038) entsteht Diphenyl-bis-diazopiperidid (Syst. No. 3038) (WALLACH, *A.* **235**, 271; WA., HEUSLER, *A.* **243**, 234). Läßt man eine Diphenyl-bis-diazoniumchloridlösung allmählich in eine Lösung von Pyrrol (Syst. No. 3048) und Natriumacetat in verd. Alkohol bei 0° einfließen, so erhält man Diphenyl-4.4'-bis-[⟨azo 2⟩-pyrrol] (Syst. No. 3181) (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* **42**, 2509).

Tetrazodiphenyl ist eine wichtige Komponente von Azofarbstoffen. Seine Eigenschaft, zunächst nur mit 1 Mol. einer Kupplungskomponente zu einem Zwischenprodukt vom Typus $Ac\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot R$ zusammenzutreten und dann erst mit einem zweiten Mol. zu einer Disazoverbindung $R\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot R$, gestattet die Einführung sowohl gleicher als auch verschiedener Kupplungskomponenten (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 39096; *Frdl.* **1**, 474). So erhält man z. B. durch aufeinanderfolgende Kupplung zunächst mit 1 Mol.-Gew. Salicylsäure und dann mit 1 Mol.-Gew. Naphthionsäure (Bd. XIV, S. 739) den Azofarbstoff Benzoorange (BAYER & Co., D. R. P. 44797; *Frdl.* **2**, 349; *Schultz, Tab.* No. 340). Bildung von Azofarbstoffen des Typus $HO_3S\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot R$ durch Behandlung des aus 1 Mol.-Gew. Tetrazodiphenyl und 1 Mol.-Gew. Salicylsäure, Naphthionsäure usw. entstehenden Zwischenproduktes mit SO_2: LANGE, D. R. P. 68953; *Frdl.* **3**, 706. Weiteres über Verwendung von Tetrazodiphenyl zur Darstellung von Azofarbstoffen s. im Artikel Benzidin, Bd. XIII, S. 218.

Salze. Chlorid $C_{12}H_8(N_2\cdot Cl)_2$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Äther (CASTELLANETA, *B.* **30**, 2800). — Hexabromid, Perbromid $C_{12}H_8(N_2\cdot Br_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung des Diphenyl-bis-diazoniumnitrats mit Bromwasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 93). Orangerote Krystalle. — Sulfat $C_{12}H_8(N_2\cdot O\cdot SO_3H)_2 + H_2SO_4$. Weiße oder schwach gelblich gefärbte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in starkem Alkohol und Äther (GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **13**, 382). — Thiosulfat. *B.* Beim Zusammenbringen von Diphenyl-bis-diazoniumchloridlösung mit einer schwach alkal. Lösung von Natriumthiosulfat (BECKER, D. R. P. 80652; *Frdl.* **4**, 676). Gelber voluminöser Niederschlag. Sehr beständig. Bräunt sich bei 50° und ist bei 80° verkohlt. Unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure. — Nitrat $C_{12}H_8(N_2\cdot O\cdot NO_2)_2$. Gelblichweiße Nadeln (aus wenig Wasser durch Alkohol und Äther). Explodiert beim Erhitzen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (GRIESS, *Soc.* **20**, 93). — Benzolthiosulfonat $C_{12}H_8(N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer neutralen wäßrigen Lösung des Diphenyl-bis-diazoniumchlorids mit benzolthiosulfonsaurem Salz (Bd. XI, S. 81) (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 374; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Goldgelbe Nadeln, die nach kurzer Zeit in ein amorphes Pulver übergehen. — α-Naphthalinsulfonat. *B.* Aus Diphenyl-bis-diazoniumchloridlösung und einer konz. Lösung von α-naphthalinsulfonsaurem Natrium (BECKER, D. R. P. 81039, 86367; *Frdl.* **4**, 678, 679; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 92237; *Frdl.* **4**, 679). Rotbraune Nadeln (aus konz. Essigsäure durch Alkohol). F: 115,5° bis 117° (Zers.); unlöslich in Äther, Benzin und Benzol, fast unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol und Wasser, löslich in konz. Essigsäure (BECKER). — Salz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure $C_{12}H_8(N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{36}H_{28}O_{10}N_6S_4$, s. u. — Salz der N-Acetyl-naphthionsäure $C_{12}H_8(N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{36}H_{28}O_8N_6S_2$, S. 518. — Salz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure $C_{12}H_8(N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5)_2$. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{44}H_{32}O_{10}N_6S_4$, S. 518. — Salz der 5-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{12}H_8(N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{36}H_{28}O_8N_6S_2$, S. 518. — Chloroplatinat $C_{12}H_8(N_2\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. *B.* Bei der Einw. von Platinchlorid auf eine mäßig verdünnte Lösung des Diphenyl-bis-diazoniumnitrats oder -sulfats (GRIESS, *Soc.* **20**, 93). Hellgelbe Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Beim Erhitzen mit Natriumcarbonat erhält man 4.4'-Dichlor-diphenyl (Bd. V, S. 579) (GRIESS, *Proc. Roy. Soc. London* **12**, 419; **13**, 383; *Soc.* **20**, 101; *J.* **1864**, 436; **1866**, 463).

Verbindung $C_{36}H_{28}O_{10}N_6S_4$, Diphenyl-4.4'-bis-diazoniumsalz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure $[-C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5]_2$ oder Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-benzolsulfonylsulfanilsäure] $[-C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H]_2$ (SCHROETER, Privatmitteilung). *B.* Aus N-benzolsulfonyl-sulfanilsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 706) und diazotiertem Benzidin (SCH., *B.* **39**, 1568). — Gelbbraune Krystalle. Löslich in Natronlauge mit brauner Farbe. Gibt mit Ammoniak einen violettschwarzen

Vgl. S. 426 bis 428.

Niederschlag. — Verkohlt bei trocknem Erhitzen. Entwickelt beim Kochen mit Wasser 2 Mol. Stickstoff.

Verbindung $C_{36}H_{28}O_8N_6S_2$, Diphenyl-4.4'-bis-diazoniumsalz der N-Acetyl-naphthionsäure $[-C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$ oder Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-acetylnaphthionsäure] $[-C_6H_4\cdot N{:}N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H]_2$ (SCHROETER, Privatmitteilung). *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von N-acetyl-naphthionsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 743) mit diazotiertem Benzidin (SCH., *B.* **39**, 1567). — Rote Nadeln. Entwickelt beim Kochen mit Wasser 2 Mol. Stickstoff.

Verbindung $C_{44}H_{32}O_{10}N_6S_4$, Diphenyl-4.4'-bis-diazoniumsalz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure $[-C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot SO_2\cdot C_6H_5]_2$ oder Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-benzolsulfonylnaphthionsäure] $[-C_6H_4\cdot N{:}N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H]_2$ (SCHROETER, Privatmitteilung). *B.* Aus N-benzolsulfonyl-naphthionsaurem Natrium (Bd. XIV, S. 744) und diazotiertem Benzidin (SCH., *B.* **39**, 1569). — Braungelbes Pulver. Entwickelt beim Kochen mit Wasser 2 Mol. Stickstoff.

Verbindung $C_{36}H_{28}O_8N_6S_2$, Diphenyl-4.4'-bis-diazoniumsalz der N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) $[-C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot O\cdot SO_2\cdot C_{10}H_6\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$ oder Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-5-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)] $[-C_6H_4\cdot N{:}N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H]_2$ (SCHROETER, Privatmitteilung). *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 746) mit diazotiertem Benzidin (SCH., *B.* **39**, 1568). — Gelbbraune Blättchen mit $3H_2O$. Entwickelt beim Kochen mit Wasser 2 Mol. Stickstoff.

Diphenyl-bis-diazocyanid-(4.4') $C_{14}H_8N_6 = NC\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot CN$ s. S. 88.

Diphenyl-bis-diazophenylsulfon-(4.4') $C_{24}H_{18}O_4N_4S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ und analoge Verbindungen s. S. 88.

3.3'-Dichlor-diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') (**3.3'-Dichlor-4.4'-tetrazo-diphenyl**) $C_{12}H_8O_2N_4Cl_2 = HO\cdot N(\vdots N)\cdot C_6H_3Cl\cdot C_6H_3Cl\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (erhalten nur in Form von Lösungen der Salze). *B.* Die Salze entstehen bei der Behandlung von 3.3'-Dichlor-benzidin (Bd. XIII, S. 234) in wäßrig-salzsaurer oder in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit (CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1439; C., *Soc.* **85**, 7). — Beim Stehenlassen der Lösung des Chlorids mit Kupferpulver in Gegenwart von Salzsäure erhält man 3.4.3'.4'-Tetrachlor-diphenyl (Bd. V, S. 580) (C., *Soc.* **85**, 7). Beim Eingießen der Lösung des Sulfats in eine mit Kupferpulver versetzte Kaliumbromidlösung erhält man 3.3'-Dichlor-4.4'-dibrom-diphenyl (Bd. V, S. 580) (C., *Soc.* **85**, 8). Versetzt man die Lösung des Sulfats mit einer wäßr. Kaliumjodidlösung, so wird 3.3'-Dichlor-4.4'-dijod-diphenyl (Bd. V, S. 582) gebildet (C., *Soc.* **85**, 8). Zersetzung des Chlorids in wäßr. Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1439; *Soc.* **89**, 19. Erwärmt man das Sulfat mit Schwefelsäure, so erhält man in geringer Ausbeute 3.3'-Dichlor-4.4'-dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 992) (C., *Soc.* **83**, 691). Zersetzt man dagegen das Chlorid durch Erhitzen seiner Lösung oder durch Eintragen in siedende verdünnte Schwefelsäure, so entsteht die Verbindung $C_{24}H_{12}O_3Cl_4$ (Bd. XIII, S. 234) (C., *Soc.* **83**, 690). Beim Kochen der alkoh. Lösung des Sulfats erhält man 3.3'-Dichlor-diphenyl (Bd. V, S. 579) (C., *Soc.* **85**, 7). Versetzt man eine kochende Lösung von Cuprocyanid mit einer Lösung von 3.3'-Dichlor-diphenyl-bis-diazoniumsalz-(4.4'), so wird 3.3'-Dichlor-4.4'-dicyan-diphenyl (Bd. IX, S. 928) erhalten (C., *Soc.* **85**, 9).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenyl-bis-diazoniumsulfat-(4.4') $C_{12}H_6O_8N_4Br_4S_2 = HO_3S\cdot O\cdot N(\vdots N)\cdot C_6H_2Br_2\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(\vdots N)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-benzidin (Bd. XIII, S. 234) durch Diazotierung mit nitrosen Gasen in starker Schwefelsäure unter Kühlung (JACOBSON, *A.* **367**, 346). — Stäbchen. Verbrennt auf dem Platinblech ohne Verpuffung. Sehr leicht löslich in Wasser; die wäßr. Lösung gibt mit alkal. α-Naphthollösung intensive Rotfärbung. — Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol und etwas Kaliumcarbonat 3.5.3'.5'-Tetrabrom-diphenyl (Bd. V, S. 581).

2. 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') (**Tetrazoditolyl**) $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *Bildung.*

$$HO\cdot(N\vdots)N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(\vdots N)\cdot OH$$

Die Salze entstehen bei der Einw. von Salzsäure und Natriumnitrit auf o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 40954; *Frdl.* **1**, 483) oder auf schwefelsaures o-Tolidin (OEHLER, D. R. P. 40905; *Frdl.* **1**, 467). Man erhält das Chlorid in fester Form, wenn man nitrose Gase (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) in mit Wasser (3 Tle.) zu einem Brei angerührtes, frisch gefälltes o-Tolidinhydrochlorid (1 Tl.) (Bd. XIII, S. 256) einleitet, bis eine

klare strohgelbe Lösung entstanden ist, und dann in das 3-fache Vol. Alkohol eingießt (WINSTON, *Am.* **31**, 119). — Zersetzung von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') in wäßr. Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1439. Zersetzung des Chlorids durch Alkohole: WINSTON, *Am.* **31**, 141. Bei der Einw. von Natriumsulfit auf 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') erhält man 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') (SEYEWETZ, BLANC, *C. r.* **133**, 38). Bei der Einw. der äquimolekularen Menge salzsauren o-Tolidins auf das Bis-diazoniumchlorid entsteht (nicht näher beschriebenes) 4-Amino-3.3'-dimethyl-diphenyl-diazoniumchlorid-(4') (BAYER & Co., D. R. P. 51576; *Frdl.* **2**, 469; vgl. dazu TÄUBER, *B.* **27**, 2628). Über die Verwendung von Tetrazoditolyl zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. den Artikel o-Tolidin, Bd. XIII, S. 256. — Chlorid. Gelbe Flocken (W.). — Benzolthiosulfonat $C_{14}H_{12}(N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen der neutralen wäßrigen Lösung von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') mit benzolthiosulfonsaurem Salz (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 376; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 269). Gelbe Nädelchen, die schnell amorph werden. — o-Toluolthiosulfonat $C_{14}H_{12}(N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)_2$. Orangeroter Niederschlag, teils amorph, teils krystallinisch (TR., EW.; vgl. H., D.). — p-Toluolthiosulfonat $C_{14}H_{12}(N_2 \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)_2$. Bald amorpher, bald krystallinischer orangegelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 135—136° (TR., EW.; vgl. H., D.). — α-Naphthalinsulfonat. Gelbe Krystalle (BECKER, D. R. P. 81039; *Frdl.* **4**, 678). — Verbindung von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') mit Kupferchlorür $C_{14}H_{12}(N_2 \cdot Cl)_2 + CuCl$. Dunkelgelbes bis braunes Pulver (STOLLE, *B.* **21**, 1097).

Ditolyl-bis-azosantonsäure $C_{44}H_{50}O_8N_4$ = [—$C_6H_3(CH_3)\cdot N{:}N\cdot C_{12}H_{14}O_2\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4') (bereitet aus 8,1 g o-Tolidin, 5,3 g Natriumnitrit und 20 g konz. Salzsäure und neutralisiert mit eiskalter 10%iger Natronlauge) in eine gut gekühlte Lösung von 10 g Santonsäure (Bd. X, S. 804)[1]) in 15 g 10%iger Natronlauge (WEDEKIND, *B.* **36**, 1396). — Gelbes amorphes Pulver. F: 164—166°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, Ligroin und Äther.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazophenylsulfon-(4.4') $C_{26}H_{22}O_4N_4S_2$ = [—$C_6H_3(CH_3)\cdot N{:}N\cdot SO_2\cdot C_6H_5]_2$ und analoge Verbindungen s. S. 89.

3.3'-Dimethyl-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') $C_{14}H_{14}O_6N_4S_2$ = [—$C_6H_3(CH_3)\cdot N{:}N\cdot SO_3H]_2$ s. S. 89.

3. Bisdiazo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_2N_4$.

Triphenylmethan-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') $C_{19}H_{16}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_4\cdot N({:}N)\cdot OH]_2$ (nur in Form des Chloroaurats rein dargestellt). — Chloroaurat $C_{19}H_{14}(N_2\cdot Cl)_2 + 2AuCl_3$. *B.* Durch Versetzen einer eiskalten Lösung von 10 g 4.4'-Diamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 274) in 400 g Wasser und 13 g rauchender Salzsäure mit einer Lösung von 7 g Kaliumnitrit in 200 g Wasser und dann mit Goldchloridlösung (MAZZARA, *G.* **15**, 45). — Gelber krystallinischer Niederschlag.

4. Bisdiazo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_2N_4$.

Dinaphthyl-(1.1')-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') $C_{20}H_{14}O_2N_4$ = [—$C_{10}H_6\cdot N({:}N)\cdot OH]_2$ (nur in Form des Chloroplatinats bekannt). — Chloroplatinat $C_{20}H_{12}(N_2\cdot Cl)_2 + PtCl_4$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-dinaphthyl-(1.1') (Bd. XIII, S. 289) durch Diazotieren bei Gegenwart von Salzsäure und Versetzen mit Platinchloridlösung (NIETZKI, GOLL, *B.* **18**, 3256). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich.

[1]) Die der Santonsäure früher gegebene Konstitutionsformel ist gemäß den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Untersuchungen von CLEMO, HAWORTH, WALTON, *Soc.* **1929**, 2368; **1930**, 1110; C., H., *Soc.* **1930**, 2579; RUZICKA, EICHENBERGER, *Helv. chim. Acta* **13**, 1117; TSCHITSCHIBABIN, SCHTSCHUKINA, *B.* **63**, 2793; WEDEKIND, TETTWEILER, *B* **64**, 387, 1796 über die Konstitution des Santonins unhaltbar geworden.

Vgl. S. 426 bis 428.

C. Trisdiazo-Verbindungen.

Trisdiazo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_6$.

1. **Triphenylmethan-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4'.4'')** $C_{19}H_{16}O_3N_6 = HC[C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH]_3$ (nur in Form des Chlorids bekannt). — Chlorid $C_{19}H_{13}(N_2 \cdot Cl)_3$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von salzsaurem Paraleukanilin (Bd. XIII, S. 313) und Fällen der Lösung mit Alkohol und Äther (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 269). Krystallisiert sehr schwer. Die verdünnten Lösungen haben eine grünblaue Farbe, welche durch Zusatz starker Säuren verschwindet. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Aurin (Bd. VIII, S. 361).

2. **3-Methyl-triphenylmethan-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4'.4'')** $C_{20}H_{18}O_3N_6 = HO \cdot N(:N) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH]_2$ (nur in Form des Chloroaurats rein dargestellt). — Chloroaurat $C_{20}H_{15}(N_2 \cdot Cl)_3 + 3AuCl_3 + H_2O$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von salzsaurem Leukanilin; man fällt das Chlorid durch Zusatz von Alkohol und Äther als eine klebrige hellgelbe Masse und behandelt es mit Goldchloridlösung (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 281). — Schwer löslich.

D. Oxy-diazo-Verbindungen.

Die von o- und p-Oxy-benzoldiazohydroxyden $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$ (und Analogen) durch Anhydrisierung sich ableitenden Diazophenole wurden anfänglich als Diazooxyde

bezw.

formuliert (vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. III [Erlangen 1867], S. 67; vgl. dazu JACOBSON, *A.* **277**, 209, 212 Anm.). Nach neuerer Auffassung ist für diese Verbindungen die Formulierung als Chinondiazide

bezw.

(vgl. L. WOLFF, *A.* **312**, 126; HANTZSCH, *B.* **35**, 889, 891; HANTZSCH, LIFSCHITZ, *B.* **45** [1912], 3023; **46** [1913], 414; HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 60, 62) oder

bezw.

(vgl. THIELE, *B.* **44** [1911], 2524; BAMBERGER, BÖCKING, *J. pr.* [2] **105** [1923], 255) vorzuziehen. Vgl. dazu MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 608; MO., PORTER, *Soc.* **107** [1915], 649; MO., TOMLINS, *Soc.* **111** [1917], 498; MO., READ, *Soc.* **121** [1922], 2710; BATTEGAY, A. WOLFF, *Bl.* [4] **33** [1923], 1488; BATT., J. SCHMIDT, *Bl.* [4] **41** [1927], 207; vgl. auch S. 601. Die von BAMBERGER, *B.* **28**, 837 und von HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1524 noch in Betracht gezogene und auch von KLEMENC, *B.* **47** [1914], 1407 befürwortete Formulierung der Diazophenole als innere Diazoniumsalze

bezw.

ist nach MORGAN, PORTER, *Soc.* **107** [1915], 648 und HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen, S. 62 unhaltbar.

Vgl. S. 426 bis 428.

1. Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Diazoderivate des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = C_6H_5 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 110).

1 - Oxy - benzol - *diazoniumhydroxyd* - (2), Phenol - diazoniumhydroxyd - (2), o-Phenoldiazoniumhydroxyd $C_6H_6O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die wäßr. Lösungen der o-Phenoldiazoniumsalze erhält man beim Diazotieren von o-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in verd. Mineralsäure mit Natriumnitrit (vgl. REISENEGGER, *A.* **221**, 314; PURGOTTI, *G.* **22** II, 614; Höchster Farbw., D. R. P. 167333; *Frdl.* **8**, 610). Siehe auch die Angaben beim Chlorid. — Elektrische Leitfähigkeit des o-Phenoldiazoniumchlorids in wäßr. Lösung: HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1523, 1534. — o-Phenoldiazoniumchlorid wird durch Kochen mit Wasser nur langsam und unvollständig unter Stickstoffentwicklung zersetzt; auch durch Kochen in saurer oder alkalischer Lösung wird der Stickstoff nicht vollständig abgespalten, dagegen wird bei Zusatz von Kupferchlorür der gesamte Stickstoff abgegeben (HA., D., *B.* **29**, 1528). Bei der Zersetzung von o-Phenoldiazoniumsalz mit siedender Kupfersulfatlösung entsteht Brenzcatechin (Bd. VI, S. 759) (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 167211; *C.* **1906** I, 721). Das Chloroplatinat liefert bei der trocknen Destillation o-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 183) (SCHMITT, *B.* **1**, 68). Versetzt man die wäßr. Lösung des Chlorids mit Bromwasser, so entsteht 4.6-Dibrom-2-diazo-phenol $C_6H_2ON_2Br_2$ (S. 523) (BÖHMER, *J. pr.* [2] **24**, 460). Nach dem SANDMEYERschen Verfahren läßt sich o-Phenoldiazoniumsalz in o-Brom-phenol (Bd. VI, S. 197) überführen (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 685). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf o-Phenoldiazoniumchlorid entsteht o-Jod-phenol (Bd. VI, S. 207) (NOELTING, WRZESINSKI, *B.* **8**, 820; NEUMANN, *A.* **241**, 68; NOE., STRICKER, *B.* **20**, 3019). Beim Eintragen des Chlorids in eine wäßr. Lösung von Natriumsulfid wird Bis-[2-oxy-phenyl]-trisulfid (Bd. VI, S. 795) gebildet (PURGOTTI, *G.* **22** II, 614). Bei der Einw. des Chlorids auf Kaliumsulfit in wäßr. Lösung entsteht das Kaliumsalz der o-Oxy-benzoldiazosulfonsäure (Bd. VII, S. 601) (REISENEGGER, *A.* **221**, 314; vgl. SCHMITT, GLUTZ, *B.* **2**, 51). Beim Erwärmen von o-Phenoldiazoniumchlorid mit Äthylalkohol oder Methylalkohol entsteht Phenol (CAMERON, *Am.* **20**, 233). Beim Eintragen des Chlorids in eine Kaliumkupfercyanürlösung (hergestellt aus Kaliumcyanid und Kupfersulfat) entsteht o-Cyanphenol (Bd. X, S. 96) (V. MEYER, *B.* **20**, 3289). o-Phenoldiazoniumchlorid reagiert mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in wäßr. Lösung unter Bildung von (nicht näher beschriebenem) Äthylxanthogensäure - [2 - oxy - phenyl] - ester $HO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$ (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 192) und von Thiocarbonyl-monothiobrenzcatechin $C_6H_4{<}^{S}_{O}{>}CS$ (Syst. No. 2742) (FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* **1904** II, 1176). Aus o-Oxy-phenoldiazoniumsalzen und Phenolen oder Aminen lassen sich beizenfärbende Azofarbstoffe herstellen (ERDMANN, BORGMANN, D. R. P. 78409; *Frdl.* **4**, 785); die Kupplung verläuft oft nicht glatt; mit 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307) gelingt sie, wenn man in stark ätzalkalischer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 167333; *C.* **1906** I, 1124), in essigsaurer Lösung (Chem. Fabr. Griesheim Elektron, D. R. P. 173249; *C.* **1906** II, 987) oder in Gegenwart von Calciumhydroxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 175827; *C.* **1906** II, 1542) arbeitet. — Chlorid $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Man übergießt salzsaures o-Amino-phenol mit absol. Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, unter Kühlung mit Eiswasser (SCHMITT, *B.* **1**, 67) oder leitet salpetrige Säure in das mit Alkohol angerührte salzsaure o-Amino-phenol unter Kühlung im Kältegemisch (CAMERON, *Am.* **20**, 233); man fällt die so erhaltene Lösung mit Äther (SCH.; CA.). Man versetzt eine absolut-alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem o-Amino-phenol bei 0^0 mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure (D: 1,16) und 1 Mol.-Gew. Amylnitrit; man fällt durch absol. Äther (ODDO, *G.* **25** I, 336; vgl. auch HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1528). Farblose Krystalle (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol durch Äther), die sich beim Stehen bald verfärben (CA.). Zersetzt sich bei 152^0 (O.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform (O.). Ist in wäßr. Lösung fast vollständig hydrolysiert (HA., D., *B.* **29**, 1523). Elektrische Leitfähigkeit: HA., D., *B.* **29**, 1534. — $HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br + 2CuBr$. Orangefarbene, sehr zersetzliche Kryställchen (HA., D., *B.* **29**, 1530). — Chloroplatinat. Krystalle (SCH., *B.* **1**, 68).

1 - Methoxy - benzol - diazoniumhydroxyd - (2), o - Anisoldiazoniumhydroxyd $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* o-Anisoldiazoniumsalze entstehen durch Behandeln von o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in verdünnter salzsaurer (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 12451; *Frdl.* **1**, 363; CAIN, NORMAN, *Soc.* **89**, 21) oder verd. schwefelsaurer (GATTERMANN, *B.* **32**, 1139, 1142) Lösung mit Natriumnitrit. — Bei der Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydullösung auf o-Anisoldiazoniumchlorid

Vgl. S. 426 bis 428.

entsteht 2.2'-Dimethoxy-azobenzol (VORLÄNDER, F. MEYER, *A*. **320**, 131). Die o-Anisoldiazoniumsalze können in wäßr. Lösung unter Druck über 100° erhitzt werden, ohne zersetzt zu sein (GATTERMANN, *B*. **32**, 1136). Zur Beständigkeit von o-Anisoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung vgl. auch EULER, *A*. **325**, 302, 303. Behandelt man die mit Schwefelsäure versetzte Lösung des Chlorids mit Wasserdampf, so erfolgt langsam Zersetzung unter Bildung von Guajacol (Bd. VI, S. 768) und geringen Mengen 2.2'-Dioxy-diphenyl-monomethyläther(?) (Bd. VI, S. 989) (CAIN, NORMAN, *Soc*. **89**, 21; vgl. auch KALLE & Co., D. R. P. 95339; *Frdl*. **4**, 124). Auch bei der Zersetzung der o-Anisoldiazoniumsalze mit siedender Kupfersulfatlösung entsteht Guajacol (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 167211; *C*. **1906** I, 721). Beim Erhitzen der Lösung des Chlorids mit Jodkalium erhält man quantitativ o-Jod-anisol (Bd. VI, S. 207) (REVERDIN, *B*. **29**, 997; *Bl*. [3] **15**, 638; JANNASCH, HINTERSKIRCH, *B*. **31**, 1710; GA., *B*. **32**, 1136). Auch die Überführung in o-Chlor-anisol und o-Brom-anisol nach dem SANDMEYERschen Verfahren läßt sich gut bewerkstelligen (WALLACH, HEUSLER, *A*. **243**, 237; GA.). Beim Eintragen einer Lösung von o-Anisoldiazoniumchlorid in eine Lösung von Natriumsulfit bildet sich das Natriumsalz der o-Anisoldiazosulfonsäure (S. 93) (REISENEGGER, *A*. **221**, 318). Beim Eintragen von Kupferpulver in eine mit SO_2 gesättigte schwefelsaure Lösung von o-Anisoldiazoniumsulfat bildet sich o-Anisolsulfinsäure (Bd. XI, S. 19) (GA., *B*. **32**, 1142; BAYER & Co., D. R. P. 95830; *C*. **1898** I, 813; vgl. auch Basler chem. Fabr., D. R. P. 130119; *C*. **1902** I, 960). Beim Eintragen einer Lösung von o-Anisoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) entsteht α-Isonitroso-α-[2-methoxy-phenyl]-aceton $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 288) (BORSCHE, *B*. **40**, 741). Beim Eintragen einer Lösung des Chlorids in heiße Kaliumkupfercyanürlösung (hergestellt aus Kaliumcyanid und Kupfersulfat) entsteht o-Cyan-anisol (Bd. X, S. 97) (AHRENS, *B*. **20**, 2955). Bei der Einw. von Benzolsulfinsäure auf o-Anisoldiazoniumsalzlösung erhält man in geringer Menge o-Anisoldiazophenylsulfon (S. 93) (HANTZSCH, SINGER, *B*. **30**, 314). Zur Verwendung von o-Anisoldiazoniumsalzen für die Herstellung von Azofarbstoffen vgl. die Angaben im Artikel o-Anisidin, Bd. XIII, S. 359. — Dichloridjodid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B*. Beim Versetzen einer Lösung von o-Anisoldiazoniumchlorid mit einer wäßr. Lösung von Chlorjod-Salzsäure bei 0° (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl*. **4**, 1101). Hellgelbes Krystallpulver. F: 84°. Beständig. — Benzolthiosulfonat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B*. Scheidet sich beim Stehen von o-Anisoldiazoniumchlorid mit benzolthiosulfonsaurem Kalium (Bd. XI, S. 81) in sehr konzentrierter neutraler Lösung aus (TROEGER, EWERS, *J. pr*. [2] **62**, 420; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B*. **35**, 268). Orangerotes bis hellbraunes Krystallpulver. F: 73° (Zers.); löslich in warmem Alkohol. (TR., E.). — p-Toluolthiosulfonat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (TR., E.; vgl. D., H.). Mikrokrystallinischer orangegelber Niederschlag. F: 82° (Zers.); löslich in heißem Alkohol (TR., E.). — β-Naphthalinthiosulfonat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ (TR., E.; vgl. D., H.). Hellgelbe Nadeln. Zers.-Punkt: 92°; löslich in warmem Alkohol (Zers.) (TR., E.).

1 - Methoxy - benzol - diazophenylsulfon - (2), o - Anisoldiazophenylsulfon $C_{13}H_{12}O_3N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ s. S. 93.

1-Oxy-benzol-diazosulfonsäure-(2), o-Phenoldiazosulfonsäure $C_6H_6O_4N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ ist desmotrop mit o-Chinon-monohydrazon-N-sulfonsäure $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 601.

1-Methoxy-benzol-diazosulfonsäure-(2), o-Anisoldiazosulfonsäure $C_7H_8O_4N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 93.

3.5-Dichlor-2-diazo-phenol bezw. **3.5-Dichlor-o-chinon-diazid-(2)** $C_6H_2ON_2Cl_2$[1]. *B*. Wird neben einem amorphen gelben Produkt erhalten, wenn man die wäßr. Lösung von 2.4.6-Trichlor-benzol-diazoniumnitrat-(1) oder -sulfat-(1) (S. 468) mit überschüssigem Natriumacetat 40—50 Stdn. im Dunkeln stehen läßt; man filtriert das bei der Reaktion sich ausscheidende gelbe Produkt ab, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und extrahiert mit Äther; man leitet Chlorwasserstoff in die äther. Lösung und behandelt das ausgeschiedene Hydrochlorid mit wenig Wasser (ORTON, *Chem. N*. **87**, 14). — Orangefarbene Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 83—84° zu einer roten Flüssigkeit, die sich bei 87° zersetzt. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther. Die heiße wäßrige Lösung zersetzt sich schnell unter Braunfärbung und Trübung. Löslich in konz. Säuren zu farblosen Flüssigkeiten, die beim Verdünnen mit Wasser gelb werden. Die saure Lösung läßt sich mit alkalischer β-Naphthollösung kuppeln.

4.6-Dichlor-2-diazo-phenol bezw. **3.5-Dichlor-o-chinon-diazid-(1)** $C_6H_2ON_2Cl_2$[1]. *B*. Scheidet sich beim Behandeln der wäßr. Lösung von salzsaurem 4.6-Dichlor-2-amino-

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

phenol (Bd. XIII, S. 385) mit salpetriger Säure aus (SCHMITT, GLUTZ, *B.* **2**, 52). — Gelbbraunes flockiges Pulver. Läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren.

3-Brom-2-diazo-phenol bezw. **3-Brom-o-chinon-diazid-(2)** $C_6H_3ON_2Br$ [1]). *B.* Bei 4-tägigem Stehen der wäßr. Lösung von 2.6-Dibrom-benzol-diazoniumsulfat-(1) (S. 476) mit Natriumacetat (ORTON, *Soc.* **83**, 812). — Orangefarbige Prismen (aus Äther). F: 103° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

3-Chlor-5-brom-2-diazo-phenol bezw. **6-Chlor-4-brom-o-chinon-diazid-(1)** $C_6H_2ON_2ClBr$ [1]). *B.* Bei 3-wöchigem Stehen der wäßr. Lösung von 2.6-Dichlor-4-brom-benzoldiazoniumsulfat-(1) [dargestellt durch Diazotierung von 2.6-Dichlor-4-brom-anilin, Bd. XII, S. 654] mit Natriumacetat (ORTON, REED, *Soc.* **91**, 1555, 1569). — Krystalle. F: 115° bis 116°; zersetzt sich bei 118°.

3.5-Dibrom-2-diazo-phenol bezw. **3.5-Dibrom-o-chinon-diazid-(2)** $C_6H_2ON_2Br_2$ [1]). *B.* Entsteht bei freiwilliger Zersetzung der 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalze schwacher *Säuren in wäßr. Lösung; man erhält es daher beim Stehen der wäßr. Lösungen* des 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfats-(1) bezw. -nitrats-(1) mit Natriumacetat, Natriumdicarbonat, Kaliumnitrit oder Kaliumcyanid (ORTON, *Chem. N.* **87**, 15; *Soc.* **83**, 796, 803, 805, 806; **87**, 102; O., READ, *Soc.* **91**, 1559 Anm.; vgl. HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2974; H., *B.* **36**, 2072; **45** [1912], 3037; BAMBERGER, *B.* **45**, 2059). Zweckmäßig läßt man die wäßr. Lösung des 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumsulfats-(1) mit Natriumacetat 24 Stdn. stehen; man trennt das krystallinisch sich ausscheidende Dibromdiazophenol von einem amorphen gelben Nebenprodukt durch Schlämmen mit Wasser (O., *Chem. N.* **87**, 15) oder durch Lösen in Äther, Behandeln der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff und Zersetzen des entstandenen Hydrochlorids mit Wasser (O., *Soc.* **83**, 803). 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol scheidet sich beim Versetzen der wäßr. Lösung von 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrat-(1) mit verd. Natronlauge unter Eiskühlung aus (BAMBERGER, KRAUS, *B.* **39**, 4249). Man erhält es ferner aus Kalium-[2.4.6-tribrom-benzol-isodiazotat] (S. 478) in wäßr. Lösung beim Neutralisieren mit Salpetersäure oder Einleiten von Kohlendioxyd bei 0° (O., *Soc.* **83**, 808; **87**, 101; vgl. H., *B.* **35**, 2973). Beim Behandeln einer Lösung von 0,3 g 3.5-Dibrom-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 387) in 40 ccm Wasser + 1 ccm konz. Salzsäure mit 0,07 g Natriumnitrit (BA., KR., *B.* **39**, 4250). — Orangegelbe Prismen (aus Äther) oder bräunlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: ca. 130° (Zers.) (BA., KR., *B.* **39**, 4251), ca. 140° (Zers.); die Zersetzungstemperatur hängt von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab (O., *Soc.* **83**, 803). Nicht explosiv (BA., KR.). Sehr lichtempfindlich (BA., KR.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und Eisessig, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther (O., *Chem. N.* **87**, 15). Geringe Mengen können aus heißem Wasser umkrystallisiert werden (BA., KR.); bei längerem Kochen erfolgt Zersetzung (BA., KR.; O., *Chem. N.* **87**, 15). Wird auch durch heißen Alkohol zersetzt (O., *Chem. N.* **87**, 15). Löst sich in konz. Säuren zu farblosen Flüssigkeiten, aus denen es durch Wasser unverändert gefällt wird (O., *Chem. N.* **87**, 15). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig 3.5-Dibrom-2-amino-phenol (BA., KR.). Verbindet sich rasch und vollständig mit β-Naphthol in alkal. Lösung zu [3.5-Dibrom-phenol]-⟨2 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 170); reagiert sehr langsam in neutraler oder schwach saurer Lösung (O., *Soc.* **83**, 803; **87**, 104).

3.5-Dibrom-1-äthoxy-benzol-diazoniumnitrat-(2), **3.5-Dibrom-phenetol-diazoniumnitrat-(2)** $C_8H_7O_4N_3Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(:N) \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit etwas Salpetersäure versetzte Suspension von 3.5-Dibrom-2-amino-phenetol (Bd. XIII, S. 387) in Alkohol (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] **24**, 482). — Prismatische Nadeln. Explodiert im Capillarrohr bei 101,5°. Liefert beim Kochen mit Wasser 3.5-Dibrom-phenetol (Bd. VI, S. 203).

4.6-Dibrom-1-oxy-benzol-diazoniumbromid-(2), **4.6-Dibrom-phenol-diazoniumbromid-(2)** $C_6H_3ON_2Br_3 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(:N) \cdot Br$. *B.* Beim Auflösen von 4.6-Dibrom-2-diazo-phenol (s. u.) in wenig rauchender Bromwasserstoffsäure (BÖHMER, *J. pr.* [2] **24**, 462). — Gelbe warzenförmige Krystalle mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. Wird durch Wasser oder verdünnte Säuren zersetzt.

4.6-Dibrom-2-diazo-phenol bezw. **3.5-Dibrom-o-chinon-diazid-(1)** $C_6H_2ON_2Br_2$ [1]). Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1532). — *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung von o-Phenoldiazoniumchlorid (S. 521) mit Bromwasser; man löst den erhaltenen Niederschlag in warmer rauchender Salzsäure und versetzt die Lösung mit Wasser (BÖHMER, *J. pr.* [2] **24**, 460). Aus 4.6-Dibrom-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 387) und Nitrosylschwefelsäure (HENLE, *A.* **350**, 361). — Orangerote Krystalle. Beginnt unter 100° sich zu schwärzen (B.) und verpufft bei 127—128° (B.; HE.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, reichlich in Chloroform, Ligroin, heißem

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

Benzol; löst sich leicht in rauchender Salzsäure und wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser wieder gefällt (B.). Löst sich langsam in Natriumdisulfit mit gelber Farbe (B.). Färbt sich mit Alkalien ohne Stickstoffentwicklung purpurrot (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1532).

3.4.5 - oder 3.5.6 - Tribrom - 1 - äthoxy - benzol - diazoniumnitrat - (2), 3.4.5 - oder 3.5.6-Tribrom-phenetol-diazoniumnitrat-(2) $C_8H_6O_4N_3Br_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6HBr_3\cdot N(\vdots N)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit etwas Salpetersäure versetzte Suspension des 3.4.5- oder 3.5.6-Tribrom-2-amino-phenetols (Bd. XIII, S. 387) in Alkohol (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] **24**, 484). — Blättchen, die sich im Röhrchen bei 92° zersetzen. Verpufft nicht durch Schlag. Gibt beim Kochen mit Wasser 2.3.5- oder 3.4.5-Tribrom-phenetol (Bd. VI, S. 203).

4-Nitro-2-diazo-phenol bezw. **4-Nitro-o-chinon-diazid-(2)** $C_6H_3O_3N_3$[1]. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine äther. Lösung von 4-Nitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 388) (GRIESS, *A.* **113**, 212). — Bräunlichgelbe körnige Masse. Explodiert äußerst heftig bei 100°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Äther. Leicht löslich in kalter Salzsäure oder Schwefelsäure.

4-Nitro-1-methoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(2), 4-Nitro-anisol-diazoniumhydroxyd-(2) $C_7H_7O_4N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(\vdots N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Tribromid, Perbromid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Aus dem Nitrat (s. u.) mit Bromwasser (GRIESS, *Soc.* **20**, 88). Gelbe Täfelchen. — Nitrat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von salpetersaurem 4-Nitro-2-amino-anisol (Bd. XIII, S. 389) in Alkohol mit salpetriger Säure; man fällt die alkoh. Lösung durch Äther (GRIESS, *Soc.* **20**, 87). Weiße Täfelchen. — Chloroplatinat $2CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus siedendem Wasser) (G.).

5-Nitro-1-methoxy-benzol-isodiazohydroxyd-(2), 5-Nitro-1-methoxy-benzol-anti-diazohydroxyd-(2), 5-Nitro-anisol-isodiazohydroxyd-(2) $C_7H_7O_4N_3 =$
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N$
$N\cdot OH$ (nur in Form des Natriumsalzes bekannt). — Natriumsalz. *B.* Man versetzt 25,3 Tle. 5-Nitro-2-amino-anisol (Bd. XIII, S. 390), die mit 50 Tln. heißem Wasser angerührt sind, mit 60 Tln. Salzsäure (19° Bé), kühlt durch Zusatz von Eiswasser auf 5° ab und fügt 15,5 Tle. Natriumnitrit in 30 Tln. Wasser hinzu; nach erfolgter Diazotierung läßt man die Lösung 2 Stdn. stehen und gießt sie dann in 160 Tle. Natronlauge von 22° Bé, worauf sich das Natrium-[5-nitro-anisol-isodiazotat-(2)] abscheidet (DZIEWOŃSKI, *Ztschr. f. Farbenindustrie* **8**, 285; *C.* **1909 II**, 1505). Feinkrystallinischer gelber Niederschlag.

6-Chlor-4-nitro-2-diazo-phenol bezw. **6-Chlor-4-nitro-o-chinon-diazid-(2)** $C_6H_2O_3N_3Cl$[1]. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine warme alkoholische Lösung von 6-Chlor-4-nitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 392) (GRIESS, *A.* **113**, 215). — Braunrote Säulen (aus Alkohol). Verpufft lebhaft oberhalb 100°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure, wird aus der Lösung durch Wasser gefällt.

6-Brom-4-nitro-2-diazo-phenol bezw. **6-Brom-4-nitro-o-chinon-diazid-(2)** $C_6H_2O_3N_3Br$[1]. *B.* Scheidet sich beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 6-Brom-4-nitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 392) mit einer wäßr. Lösung von Natriumnitrit aus (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1327). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 152—153°.

4-Brom-6-nitro-2-diazo-phenol bezw. **5-Brom-3-nitro-o-chinon-diazid-(1)** $C_6H_2O_3N_3Br$[1]. *B.* Scheidet sich beim Behandeln der salzsauren Lösung von 4-Brom-6-nitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 393) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit aus (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **73**, 688). — Braune Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Benzol). Explodiert heftig bei raschem Erhitzen gegen 144°.

4.6-Dinitro-2-diazo-phenol bezw. **3.5-Dinitro-o-chinon-diazid-(1)** $C_6H_2O_5N_4$[1]. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1532). — *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung von 4.6-Dinitro-2-amino-phenol (Pikraminsäure) (Bd. XIII, S. 394) (GRIESS, *A.* **113**, 205). Durch Diazotierung von Pikraminsäure in verd. Salzsäure (GRIESS, D. R. P. 3224; *Frdl.* 1, 356) oder in verd. Schwefelsäure (HJELT, *Öf. Fi.* **37**, 176) mit Natriumnitrit. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 158° (HJ.). Explodiert heftig beim Erhitzen (G., *A.* **113**, 207). Ziemlich löslich in Eisessig (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1532), schwer in Alkohol, Äther (G., *A.* **113**, 207), Benzol, sehr wenig in Wasser (HA., D.). Sehr beständig gegen starke Säuren (G., *A.* **113**, 208). Geht beim Erwärmen mit Alkohol und Kaliumcarbonat in 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) über (G., *A.* **113**, 208). Bei der Einw. von Kaliumsulfit entsteht das Kaliumsalz der 4.6-Dinitro-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(2) (Bd. VII, S. 609) (HANTZSCH, BORGHAUS, *B.* **30**, 92).

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

4.6-Dinitro-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(2), 4.6-Dinitro-phenol-diazosulfonsäure-(2) $C_6H_4O_8N_4S$ = HO·$C_6H_2(NO_2)_2$·N:N·SO_3H ist desmotrop mit 3.5-Dinitro-o-chinon-hydrazon-(1)-N-sulfonsäure, Bd. VII, S. 609.

1-Oxy-benzol-diazohydrosulfid-(2), o-Phenoldiazohydrosulfid $C_6H_6ON_2S$ = HO·C_6H_4·N_2·SH. — Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_6H_8ON_2S_2$, vielleicht N.N'-Disulfhydryl-2-oxy-phenylhydrazin HO·C_6H_4·N(SH)·NH·SH; zur Konstitution vgl. BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 276; HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 63. — *B.* Scheidet sich aus, wenn man o-Phenoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung bei 0^0 mit Silberoxyd digeriert und in die partiell gefrorene Lösung $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn. Schwefelwasserstoff unter Eiskühlung einleitet (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3250). Dunkelrote Nadeln vom Zersetzungsprodukt 69—70^0.

1-Methoxy-benzol-diazophenylsulfon-(2), o-Anisoldiazophenylsulfon $C_{13}H_{12}O_3N_2S$ = CH_3·O·C_6H_4·N:N·SO_2·C_6H_5 s. S. 93.

1-Methoxy-benzol-diazoniumbenzolthiosulfonat-(2), o-Anisoldiazoniumbenzolthiosulfonat $C_{13}H_{12}O_3N_2S_2$ = CH_3·O·C_6H_4·N(:N)·S·SO_2·C_6H_5 und analoge Salze s. S. 522.

1-Oxy-benzol-diazoniumchlorid-(3), Phenol-diazoniumchlorid-(3), m-Phenoldiazoniumchlorid $C_6H_5ON_2Cl$ = HO·C_6H_4·N(:N)·Cl. *B.* Man löst salzsaures m-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) in der eben hinreichenden Menge $95^0/_0$igen Alkohols und trägt diese Lösung langsam in eine stark gekühlte Lösung der theoretischen Menge Amylnitrit in der halben Gewichtsmenge Alkohol ein; man fällt mit trocknem Äther (CAMERON, *Am.* **20**, 234). — Weißer krystallinischer Niederschlag. Sehr unbeständig; explodiert durch Schlag oder Erhitzen. Gibt beim Erwärmen mit Äthylalkohol oder Methylalkohol Phenol.

1-Oxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Phenol-diazoniumhydroxyd-(4), p-Phenoldiazoniumhydroxyd $C_6H_6O_2N_2$ = HO·C_6H_4·N(:N)·OH (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die wäßr. Lösungen der p-Phenoldiazoniumsalze erhält man beim Diazotieren von p-Aminophenol (Bd. XIII, S. 427) in verd. Mineralsäure mit Natriumnitrit (vgl. BAYER & Co., D. R. P. 79165; *Frdl.* **4**, 751; GEIGY & Co., D. R. P. 81109; *Frdl.* **4**, 798). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen. — Elektrische Leitfähigkeit des p-Phenoldiazoniumchlorids: HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1535. — Bei der Einw. von feuchtem Silberoxyd auf eine Lösung des Chlorids in wenig Wasser bei 0^0 scheidet sich p-Diazophenol $C_6H_4ON_2$ (S. 526) aus (H., D., *B.* **29**, 1530). Be der Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydullösung auf p-Phenoldiazoniumchlorid entsteht 4.4'-Dioxy-azobenzol (S. 110) (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 131). Das Chlorid verliert beim Kochen der wäßr. Lösung seinen Stickstoff leicht und vollständig (H., D., *B.* **29**, 1528). Einfluß des Lichts auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Chlorids in wäßr. Lösung: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675. Bei der Zersetzung von p-Phenoldiazoniumsalzen mit siedender Kupfersulfatlösung entsteht Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 167211; *C.* **1906 I**, 721). Auch beim Kochen einer wäßr. Lösung des p-Phenoldiazoniumsulfates mit 10—$15^0/_0$ Schwefelsäure wird Hydrochinon gebildet (WESELSKY, SCHULER, *B.* **9**, 1160). Kocht man das Sulfat mit Bromwasserstoffsäure, so resultiert Hydrochinon-mono-[4-brom-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 844) (BÖHMER, *J. pr.* [2] **24**, 473). Bei der trocknen Destillation des Chloroplatinats entsteht p-Chlor-phenol (Bd. VI, S. 186) (SCHMITT, *B.* **1**, 68). Beim Versetzen der wäßr. Lösung eines p-Phenoldiazoniumsalzes mit Bromwasser erhält man 2.6-Dibrom-4-diazo-phenol $C_6H_2ON_2Br_2$ (S. 530) (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 453). Letzteres entsteht auch beim Kochen des Nitrats mit 10—$15^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 454). Beim Behandeln des Chlorids mit Jodwasserstoffsäure entsteht p-Jod-phenol (Bd. VI, S. 208) (NOELTING, WRZESINSKI, *B.* **8**, 820; NOE., STRICKER, *B.* **20**, 3021; vgl. NEUMANN, *A.* **241**, 74). Beim Eintragen der Lösung des Chlorids in Kaliumsulfitlösung bildet sich das Kaliumsalz der p-Oxy-benzoldiazosulfonsäure (Bd. VII, S. 629) (REISENEGGER, *A.* **221**, 316; vgl. SCHMITT, GLUTZ, *B.* **2**, 51). Beim Erwärmen des Chlorids mit Äthylalkohol oder Methylalkohol entsteht Phenol (CAMERON, *Am.* **20**, 230). Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf das Chlorid entsteht p-Oxy-benzoldiazocyanid (Bd. VII, S. 629) (H., D., *B.* **29**, 1532). Beim Eintragen einer Lösung des Chlorids in eine heiße Lösung von Kaliumkupfercyanür (hergestellt aus Kaliumcyanid und Kupfersulfat) entsteht p-Cyan-phenol (Bd. X, S. 167) (AHRENS, *B.* **20**, 2954). Überführung von p-Phenoldiazoniumsalzen in p-Acetoxy-benzoldiazoniumsalze: BAYER & Co., D. R. P. 206455; *C.* **1909 I**, 964. Verwendung von p-Phenoldiazoniumsalzen zur Darstellung von Azofarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 81376; *Frdl.* **4**, 798; BAYER & Co., D. R. P. 79165; *Frdl.* **4**, 751.

Vgl. S. 426 bis 428.

Chlorid $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man übergießt salzsaures p-Amino-phenol unter Kühlung mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, und fällt dann mit Äther (SCHMITT, *B.* 1, 67; vgl. BÖHMER, *J. pr.* [2] **24**, 449; CAMERON, *Am.* **20**, 229). Man diazotiert p-Amino-phenol in alkoh. Lösung mit Amylnitrit und Salzsäure bei 0° und fällt mit Äther (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1528). Weiße Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (WESELSKY, *B.* **8**, 99). Zersetzt sich bald an der Luft (Bö.). Ist in wäßr. Lösung viel weniger hydrolysiert als die entsprechende o-Verbindung; elektrische Leitfähigkeit: H., D., *B.* **29**, 1535. — Bromid. *B.* Man leitet salpetrige Säure in eine alkoh. Lösung von bromwasserstoffsaurem p-Amino-phenol und fällt die Lösung mit Äther (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 450). Weiße Krystalle. Gleicht dem salzsauren Salze. — Sulfat $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in die mit mäßig verdünnter Schwefelsäure versetzte alkoh. Lösung von salzsaurem p-Amino-phenol; das Sulfat scheidet sich teilweise aus, der Rest wird aus dem Filtrat durch Äther gefällt (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 452). Man löst p-Phenoldiazoniumnitrat in Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure + 2 Vol. Wasser), fügt Alkohol hinzu, filtriert und versetzt das Filtrat mit Äther (WESELSKY, *B.* **8**, 99). Weiße Nadeln. Nicht explosiv (W.; Bö.). — Dichromat $(HO\cdot C_6H_4\cdot N_2)_2Cr_2O_7$. Krystallinisch. Explodiert bei ca. 134° (MELDOLA, EYNON, *Soc.* **87**, 4). — Nitrat $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in die mit konz. Salpetersäure versetzte alkoh. Lösung von salzsaurem p-Amino-phenol (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 450). Beim Leiten von salpetriger Säure in eine eisgekühlte ätherische Lösung von Phenol (1 Tl. Phenol und 5 Tle. Äther) (W., *B.* **8**, 98), oder in eine äther. Lösung von p-Nitroso-phenol (Bd. VII, S. 622) (JAEGER, *B.* **8**, 894). Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; sehr explosiv (W.). — $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br + 2\,CuBr$. *B.* Man setzt eine nicht zu stark saure Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstoff tropfenweise zu einer verd. Lösung von p-Phenol-diazoniumbromid (H., D., *B.* **29**, 1530). Orangefarbene Kryställchen. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch warmes Wasser und durch Alkohol rasch zersetzt. — $2\,HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I + C_6H_4ON_2 + CdI_2$. *B.* Scheidet sich neben dem Salz $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I + C_6H_4ON_2 + CdI_2$ (s. u.) beim Fällen der verd. Lösung von p-Phenoldiazoniumchlorid mit Cadmiumjodid aus (H., D., *B.* **29**, 1529). Gelbe Nadeln. F: 110°. — $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I + C_6H_4ON_2 + CdI_2$. Gelbe Prismen. Aus warmem Wasser umkrystallisierbar; F: 134° (H., D., *B.* **29**, 1529). — $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + C_6H_4ON_2 + 2\,CdCl_2 + 2\,H_2O$. *B.* Man fällt die konz. Lösung des p-Phenoldiazoniumchlorids mit Cadmiumjodid, löst das ausgeschiedene Öl in Essigester, dunstet ein, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Äther (H., D., *B.* **29**, 1530). Gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I + C_6H_4ON_2 + HgI_2$. *B.* Beim Behandeln des Salzes $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I + HgI_2$ mit Alkohol (H., D., *B.* **29**, 1529). Gelbe Krystalle; aus warmem Wasser umkrystallisierbar; schmilzt bei 132° unter Zersetzung. — $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + HgCl_2 + H_2O$. *B.* Scheidet sich beim Mischen der Komponenten in wäßr. Lösung aus (H., D., *B.* **29**, 1528). Weiße Nadeln. Läßt sich aus warmem Wasser umkrystallisieren. Zersetzt sich bei 156°. — $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I + HgI_2$. *B.* Man fügt zu einer konz. Lösung von p-Phenoldiazoniumchlorid eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, löst das ausgeschiedene Öl in Essigester und fällt mit Chloroform (H., D., *B.* **29**, 1529). Dunkelgelbe Krystalle. F: 110°. Sehr leicht löslich in Essigester. Geht beim Übergießen mit Alkohol in das Salz $HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I + C_6H_4ON_2 + HgI_2$ (s. o.) über. — Chloroplatinat $2HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (WESELSKY, *B.* **8**, 99). 100 Tle. Wasser von 18° lösen 2,45 Tle. Salz (W., SCHULER, *B.* **9**, 1160). — Bromoplatinate $2HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br + PtBr_4$. Ziegelrote Nadeln. Sehr beständig (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 451). — $2HO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br + PtBr_4 + 8H_2O$. Blutrote Säulen. Unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Wasser; verpufft beim Erhitzen ziemlich heftig (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 451).

4-Diazo-phenol, p-Diazophenol bezw. **p-Chinon-mono-diazid** $C_6H_4ON_2$[1]. *B.* Durch Digerieren einer Lösung von p-Phenoldiazoniumchlorid in wenig Wasser mit feuchtem Ag_2O bei 0°; man filtriert rasch in ein unter 0° gekühltes Gefäß, worauf sich p-Diazophenol allmählich ausscheidet (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1530). — Intensiv gelbe Nadeln mit $4\,H_2O$. F: 38—39°. Wird über Schwefelsäure langsam wasserfrei und verpufft dann heftig gegen 75°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. Die Lösungen sind intensiv gelb gefärbt. Spaltet beim Kochen mit Wasser nur schwierig Stickstoff ab. Reagiert mit schwach alkalischem β-Naphthol nach kurzer Zeit unter Farbstoffbildung. — $C_6H_4ON_2 + CdI_2$. Verpufft bei 168°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (H., D., *B.* **29**, 1531).

1-Methoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), p-Anisoldiazoniumhydroxyd $C_7H_8O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ und seine Salze. *B.* Man erhält eine wäßr. Lösung von p-Anisoldiazoniumsalzen beim Diazotieren von p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in mineralsaurer Lösung mit Natriumnitrit (vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 12451; *Frdl.* 1, 363;

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

Gattermann, *B.* **32**, 1143). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen. — Das freie p-Anisoldiazoniumhydroxyd wurde nicht isoliert; man erhält seine Lösung wenn man p-Anisoldiazoniumbromid in wäßr. Lösung bei 0° mit einer Suspension von frisch gefälltem Silberoxyd schüttelt (Euler, Hantzsch, *B.* **34**, 4167). Beim Eintragen der wäßr. Lösung des Bromids in überschüssige konz. Kalilauge bei —10° entsteht Kalium-[p-anisol-normaldiazotat] (S. 528) (Hantzsch, *B.* **33**, 2159). — Elektrische Leitfähigkeit der Lösung von p-Anisoldiazoniumhydroxyd: Hantzsch, Engler, *B.* **33**, 2151. — Die p-Anisoldiazoniumsalze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren nur sehr langsam und lassen sich aus warmem Wasser umkrystallisieren (Salkowski, *B.* **7**, 1010). Zur Zersetzung des Chlorids in wäßr. Lösung vgl.: H., *B.* **33**, 2531; Eu., *A.* **325**, 302, 303. Erhitzt man das Sulfat oder Nitrat mehrere Stunden mit Wasser im Druckrohr auf 140°, so wird Hydrochinon (Bd. VI, S. 836) gebildet (S., *B.* **7**, 1010). Bei der Zersetzung von p-Anisoldiazoniumsalzen mit Kaliumjodid entsteht p-Jod-anisol (Bd. VI, S. 208) (Reverdin, *B.* **29**, 1000; *Bl.* [3] **15**, 641). Läßt man p-Anisoldiazoniumchlorid-Lösung in eine natronalkalische Lösung von Natriumsulfit einlaufen, so erhält man das Natriumsalz der p-Anisoldiazosulfonsäure (S. 119) (Riedel, D. R. P. 70459; *Frdl.* **3**, 924; vgl. Altschul, *B.* **25**, 1844). Sättigt man eine salzsaure Lösung des Chlorids mit schwefliger Säure und trägt in diese Lösung bei 0° bis 5° Kupferpulver ein, so erhält man p-Anisolsulfinsäure (Bd. XI, S. 19) (Gattermann, *B.* **32**, 1143). Beim Eintragen einer Lösung von p-Anisoldiazoniumchlorid in eine alkal. Lösung von Isonitrosoaceton (Bd. I, S. 763) entsteht α-Isonitroso-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 288) (Borsche, *B.* **40**, 742). Die mit Cyanwasserstoff gesättigte wäßrige Lösung des p-Anisoldiazoniumhydroxyds scheidet nach Konzentration durch Ausfrieren und Eindunsten das Diazoniumsalz $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(\vdots N)\cdot CN + HCN + 2H_2O$ (s. u.) ab (Eu., H., *B.* **34**, 4167). Trägt man eine stark gekühlte p-Anisoldiazoniumchloridlösung in wäßrig-alkoholische Kaliumcyanidlösung ein, so scheidet sich p-Anisol-syn-diazocyanid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N: N\cdot CN$ (S. 116) aus (H., *B.* **33**, 2172).

Chlorid. *B.* Man trägt salzsaures p-Anisidin (dargestellt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 5 g p-Anisidin in 10 g absol. Alkohol) unter Kühlung in 5 g Amylnitrit ein und fällt mit Äther (Knoevenagel, *B.* **28**, 2056). Krystalle. Schmilzt beim Erhitzen und verpufft dann; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff) (Kn.). Elektrische Leitfähigkeit: Hantzsch, *B.* **33**, 2173. — Jodid. *B.* Durch Fällen einer konz. Lösung von p-Anisoldiazoniumjodid mit Kaliumjodid (Hantzsch, *B.* **33**, 2182). Goldgelbe Nädelchen (H.). Ist bei gewöhnlicher Temperatur goldgelb, bei —60° gelblichweiß (Euler, Hantzsch, *B.* **34**, 4169). Explodiert heftig beim Reiben (H.). — Dichloridjodid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Aus p-Anisoldiazoniumchlorid und Chlorjod-Salzsäure (Froehlich, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). F: 120°. — Sulfat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in das mit wenig Wasser angerührte schwefelsaure p-Anisidin; man dampft die Lösung langsam ein (Salkowski, *B.* **7**, 1009). Beim Eintragen von 3 g Amylnitrit in die mit 5 g konz. Schwefelsäure versetzte Lösung von 2 g p-Anisidin in 50 g absol. Alkohol bei 30° (Kn., *B.* **28**, 2051). Weiße Blättchen. F: 115—126°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, löslich in warmem Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff (Kn.). — Nitrat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in das mit wenig Wasser angerührte salpetersaure p-Anisidin und dampft die Lösung langsam ein (S., *B.* **7**, 1009). Man behandelt die Lösung von 2 g salpetersaurem p-Anisidin in 10 g absol. Alkohol mit 3 g Amylnitrit in saurer Lösung unter Kühlung und fällt mit Äther (Kn., *B.* **28**, 2058). Weiße Blättchen (aus absol. Alkohol durch Äther). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff (Kn.). Explodiert sehr heftig (Kn.). — Cyanide $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot CN$. Vgl. dazu Hantzsch, *B.* **33**, 2173; Dobbie, Tinkler, *Soc.* **87**, 276. (p-Anisol-syn- und -anti-diazocyanid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 116). — $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot CN + HCN + 2H_2O$. *B.* Scheidet sich aus der mit Cyanwasserstoff gesättigten wäßrigen Lösung von p-Anisoldiazoniumhydroxyd nach Konzentration durch Ausfrieren und Eindunsten (bei 0—5°) aus (Euler, H., *B.* **34**, 4167). Farblose würfelähnliche Krystalle. Leicht zersetzlich. Die Lösungen geben die Reaktionen der Diazonium- und der Cyan-Ionen und leiten den elektrischen Strom ähnlich wie Kaliumcyanid. — Oxalat. *B.* Man mischt eine Lösung von 2 g p-Anisidin in 10 g absol. Alkohol mit einer Lösung von 4 g entwässerter Oxalsäure in 10 g absol. Alkohol, versetzt den auf 20° abgekühlten Krystallbrei mit 3 g Amylnitrit, läßt 20—30 Minuten stehen, filtriert und fällt das Filtrat mit dem vierfachen Vol. Äther (Kn., *B.* **28**, 2059). Weiße Nadeln (aus warmem Alkohol oder Eisessig). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Wird durch Schlag nur schwer zur Explosion gebracht. Wird durch Kochen in wäßr. Lösung nur langsam zersetzt. — Benzolthiosulfonat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Scheidet sich beim Stehen von p-Anisoldiazoniumchlorid mit benzolthiosulfonsaurem Kalium in konz. Lösung aus (Troeger, Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 418; vgl. Dybowski, Hantzsch, *B.* **35**, 268). Hellgelbe

Vgl. S. 426 bis 428.

Blättchen. F: 70—71°; zersetzt sich bei 73° (T., Ew.). — p-Toluolthiosulfonat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (T., Ew.; vgl. Dy., H.). Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 102—103° (T., Ew.). — α-Naphthalinthiosulfonat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ (T., Ew.; vgl. Dy., H.). Hellgelbes Öl, das zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt. Zersetzt sich bei 100—101° (T., Ew.). — β-Naphthalinthiosulfonat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$ (T., Ew.; vgl. Dy., H.). Weiße Krystalle, die sich beim Trocknen gelb färben. Zersetzt sich bei 91,5° (T., Ew.).

1-Methoxy-benzol-normaldiazohydroxyd-(4), 1-Methoxy-benzol-syn-diazohydroxyd-(4), p-Anisol-normaldiazohydroxyd $C_7H_8O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N \\ HO\cdot N \end{matrix}$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kalium-[p-anisol-normaldiazotat] $KC_7H_7O_2N_2$. *B.* Scheidet sich beim Eintragen einer Lösung von 1 g p-Anisoldiazoniumbromid in 2 g Wasser in eine Lösung von 2,65 g KOH in der gleichen Menge Wasser bei —10° aus (Hantzsch, *B.* **33**, 2158). Weiße Blättchen. Trocken ziemlich haltbar. In Wasser klar löslich, aber nur in Gegenwart von Kali beständig. Krystallisiert aus siedender Kalilauge. Reagiert mit Azofarbstoffkomponenten momentan.

1-Methoxy-benzol-isodiazohydroxyd-(4), 1-Methoxy-benzol-anti-diazohydroxyd-(4), p-Anisol-isodiazohydroxyd $C_7H_8O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N \\ N\cdot OH \end{matrix}$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kalium-[p-anisol-isodiazotat]. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. 25%iger p-Anisoldiazoniumchloridlösung mit 4 Tln. 66%iger Kalilauge auf 110—120°, bis eine Probe mit β-Naphtholnatrium in wäßr. Lösung keine Farbstoffbildung mehr zeigt; beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumsalz ab (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 661). Krystallinisch.

Verbindung $C_{13}H_{20}O_3N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. Bamberger, *B.* **32**, 1546; Bresler, Friedemann, Mai, *A.* **353**, 238. — *B.* Beim Versetzen einer natronalkalischen Lösung von Acetoxim (Bd. I, S. 649) mit diazotiertem p-Anisidin bei 0° (Br., F., M., *B.* **39**, 878). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 125°; gibt mit Eisenchlorid grünblaue, dann violette Färbung (Br., F., M., *B.* **39**, 878).

Verbindung $C_{25}H_{30}O_3N_6$. Zur Frage der Konstitution vgl. Bamberger, *B.* **32**, 1546; Bresler, Friedemann, Mai, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus diazotiertem p-Anisidin und einer alkal. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 35) (Br., F., M., *B.* **39**, 883). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 162° (Br., F., M., *B.* **39**, 883).

1-Äthoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), p-Phenetoldiazoniumhydroxyd $C_8H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Man erhält wäßr. Lösungen von p-Phenetoldiazoniumsalzen durch Diazotierung von p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in verd. Mineralsäure mit Natriumnitrit (vgl. Stolz, *B.* **25**, 1663; Altschul, *B.* **25**, 1843; Riedel, D. R. P. 68719; *Frdl.* **3**, 922; Gattermann, *B.* **32**, 1144). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen. — Bei der Einw. von ammoniakalischer Kupferoxydullösung auf p-Phenetoldiazoniumchlorid entsteht 4.4'-Diäthoxy-azobenzol (Vorländer, F. Meyer, *A.* **320**, 132). Durch Reduktion von p-Phenetoldiazoniumchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 4-Äthoxy-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 597) (Stolz, *B.* **25**, 1663; Höchster Farbw., D. R. P. 68159; *Frdl.* **3**, 933). Beim Kochen des Sulfats mit wäßr. Schwefelsäure wird Hydrochinonmonoäthyläther (Bd. VI, S. 843) gebildet (Hantzsch, *J. pr.* [2] **22**, 462). Beim Eintragen von p-Phenetoldiazoniumsalzlösung in eine auf dem Wasserbade erwärmte Kupferbromürlösung erhält man p-Brom-phenetol (Bd. VI, S. 199) (Reverdin, Düring, *B.* **32**, 160). Durch Zersetzung von p-Phenetoldiazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid wird p-Jod-phenetol (Bd. VI, S. 208) gebildet (Re., *B.* **29**, 2596; *Bl.* [3] **17**, 116). Beim Eintragen der Lösung von p-Phenetoldiazoniumchlorid in natronalkalische Natriumsulfitlösung entsteht das Natriumsalz der p-Phenetoldiazosulfonsäure (S. 119) (A., *B.* **25**, 1843; Rie., D. R. P. 68719; *Frdl.* **3**, 923). Durch Eintragen von Kupferpulver in eine schwefelsaure, mit schwefliger Säure gesättigte p-Phenetoldiazoniumsulfatlösung erhält man p-Phenetolsulfinsäure (Bd. XI, S. 19) (Ga., *B.* **32**, 1144).

Chlorid $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man übergießt salzsaures p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) mit einer zur vollständigen Lösung nicht ganz hinreichenden Menge absol. Alkohol und leitet unter Eiskühlung nitrose Gase ein; man fällt das Chlorid mit viel absol. Äther (Hantzsch, *J. pr.* [2] **22**, 461). Man leitet Chlorwasserstoff in die Lösung von 2 g Phenetidin in 6 g absol. Alkohol bis zur sauren Reaktion ein, versetzt unter starker Kühlung mit 2,5 g Amylnitrit und fällt mit Äther (Knoevenagel, *B.* **28**, 2056). Gelbliche, zerfließliche Nadeln. Schmilzt gegen 78° und verpufft gegen 90° (Kn.). Sehr leicht löslich in Wasser und Eisessig, leicht in Alkohol, löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol (Kn.). — Sulfat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt eine mit 5 g konz. Schwefelsäure versetzte Lösung von 5 g p-Phenetidin in 35 g absol. Alkohol mit 4 g Amylnitrit bei ca. 20° (Kn., *B.* **28**, 2051). Aus p-Phenetoldiazoniumchlorid in alkoh.

Vgl. S. 426 bis 428.

Lösung mit Schwefelsäure (H., *J. pr.* [2] **22**, 461). Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt gegen 140° unter Zersetzung (KN.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (KN.). — Oxalat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O_2C\cdot CO_2H$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 2 g p-Phenetidin, gelöst in 15 g absol. Alkohol, in die mit 3 g Amylnitrit versetzte Lösung von 4 g wasserfreier Oxalsäure in 20 g absol. Alkohol unter Kühlung; man erwärmt nach einiger Zeit auf 30°, filtriert und versetzt die Lösung mit 3 Vol. Äther (KN., *B.* **28**, 2060). Weiße Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Explodiert durch Schlag nur schwer. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. — Benzolthiosulfonat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 81—82° (TROEGER, EWERS, *J. pr.* [2] **62**, 423; vgl. DYBOWSKI, HANTZSCH, *B.* **35**, 268). — p-Toluolthiosulfonat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Hellgelbe krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 116° (T., Ew.; vgl. D., H.). — α-Naphthalinthiosulfonat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Gelbweißer krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 121—122° (T., Ew.; vgl. D., H.). — β-Naphthalinthiosulfonat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot S\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7$. Weißer krystallinischer Niederschlag. Wird beim Stehen gelb; zersetzt sich bei 108° (T., Ew.; vgl. D., H.).

Verbindung $C_{14}H_{22}O_3N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl.: BAMBERGER, *B.* **32**, 1546 Anm.; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Aus diazotiertem p-Phenetidin und Acetoxim (Bd. I, S. 649) in alkal. Lösung (BR., F., M., *B.* **39**, 878). — Fast farbloses Krystallpulver (aus Alkohol). F: 125—127°.

1-Benzoyloxy-benzol-diazoniumperbromid-(4), p-Benzoyloxy-benzoldiazoniumperbromid $C_{13}H_9O_2N_2Br_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot Br_3$. *B.* Man vermischt eine durch Eis gekühlte, aus 30 g [4-Amino-phenyl]-benzoat (Bd. XIII, S. 440), 150 ccm Eisessig und 30 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,42) hergestellte Paste mit 10 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser und fügt zu der filtrierten Lösung 33 g Brom in 30 ccm Bromwasserstoffsäure (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **91**, 867). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 106—108°. Gibt mit Ammoniak Benzoesäure-[4-azido-phenyl]-ester (Bd. IX, S. 119).

1-Oxy-benzol-diazocyanid-(4), p-Phenoldiazocyanid $C_7H_5ON_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$ ist desmotrop mit Chinon-mono-cyanhydrazon $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot CN$, Bd. VII, S. 629.

1-Methoxy-benzol-diazocyanid-(4), p-Anisoldiazocyanid $C_8H_7ON_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 116.

1-Oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), p-Phenoldiazosulfonsäure $C_6H_6O_4N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ ist desmotrop mit p-Chinon-monohydrazon-N-sulfonsäure $O:C_6H_4:N\cdot NH\cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 629.

1-Methoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), p-Anisoldiazosulfonsäure $C_7H_8O_4N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 119.

1-Äthoxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), p-Phenetoldiazosulfonsäure $C_8H_{10}O_4N_2S = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 119.

2.3.6-Trichlor-4-diazo-phenol bezw. **2.3.5-Trichlor-p-chinon-diazid-(1)** $C_6HON_2Cl_3$ [1]). *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung von 2.3.6-Trichlor-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 514) (LAMPERT, *J. pr.* [2] **33**, 375). — Goldgelbe Nadeln. Explodiert bei 137°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Liefert bei anhaltendem Kochen mit absol. Alkohol 2.3.6-Trichlor-phenol (F: 54—55°) (Bd. VI, S. 190).

2.3.6-Trichlor-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), 2.3.6-Trichlor-phenol-diazosulfonsäure-(4) $C_6H_3O_4N_2Cl_3S = HO\cdot C_6HCl_3\cdot N:N\cdot SO_3H$ ist desmotrop mit 2.3.5-Trichlor-p-chinon-hydrazon-(1)-N-sulfonsäure $O:C_6HCl_3:N\cdot NH\cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 636.

6-Chlor-2-brom-1-oxy-benzol-diazoniumchlorid-(4), 6-Chlor-2-brom-phenol-diazoniumchlorid-(4) $C_6H_3ON_2Cl_2Br = HO\cdot C_6H_2ClBr\cdot N(:N)\cdot Cl$. *B.* Man löst 6-Chlor-2-brom-4-diazo-phenol (s. u.) in Salzsäure (KOLLREPP, *A.* **234**, 33). Weiße Nadeln. Sehr hygroskopisch. — Chloroplatinat $2HO\cdot C_6H_2ClBr\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Schuppen. Wird durch Wasser zerlegt.

6-Chlor-2-brom-4-diazo-phenol bezw. **6-Chlor-2-brom-p-chinon-diazid-(4)** $C_6H_2ON_2ClBr$ [2]). *B.* Scheidet sich bei vorsichtigem Versetzen einer wäßr. Lösung von 6-Chlor-4-diazo-phenol-sulfonsäure-(2) $C_6H_3O_4N_2ClS$ (S. 586) mit Bromwasser aus (KOLLREPP, *A.* **234**, 32). — Gelbrote Nadeln (aus heißem Äther, Benzol oder Chloroform). Explo-

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520. — Zur Stellung der Chloratome im Trichlordiazophenol vgl. KOHN, FINK, *M.* **56** [1930], 137.
[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

diert heftig bei 150°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Äther, Chloroform oder Benzol. Löst sich reichlich in kochendem Alkohol und krystallisiert daraus in goldglänzenden breiten Nadeln.

2.6-Dibrom-1-oxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), 2.6-Dibrom-phenol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_4O_2N_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Bromid $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot N_2\cdot Br + H_2O$. *B.* Wird durch Eintragen von 2.6-Dibrom-4-diazo-phenol (s. u.) in rauchende Bromwasserstoffsäure in rötlich schimmernden Nadeln erhalten (Böhmer, *J. pr.* [2] 24, 458). Scheidet in Berührung mit Wasser oder Alkohol freies Dibromdiazophenol ab. — Sulfat $HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Scheidet sich beim Eintragen von 2.6-Dibrom-4-diazo-phenol in konz. Schwefelsäure in blaßroten Nadeln aus, die an Wasser und Alkohol alle Säure abgeben (B., *J. pr.* [2] **24**, 460). — $2HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot N_2\cdot Br + PtCl_4$. Rotgelbe goldglänzende Blättchen (B., *J. pr.* [2] **24**, 459).

2.6-Dibrom-4-diazo-phenol bezw. **2.6-Dibrom-p-chinon-diazid-(4)** $C_6H_2ON_2Br_2$[1]. *B.* Scheidet sich beim Versetzen der wäßr. Lösung eines p-Phenoldiazoniumsalzes mit Bromwasser aus (Böhmer, *J. pr.* [2] **24**, 453)[2]. Beim Erwärmen von p-Phenoldiazoniumnitrat mit 10—15%iger Bromwasserstoffsäure (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 454). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung von 2.6-Dibrom-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 517) (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 470). — Braungelbe Prismen. Verpufft bei 145° (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 470; Möhlau, *B.* **15**, 2493), bei 152° (Hantzsch, Davidson, *B.* **29**, 1531). Schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln (H., D.). Leicht löslich in konz. Salzsäure (H., D.). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure Ammoniak und 2.6-Dibrom-4-amino-phenol (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 469). Wird durch siedendes Wasser nicht zersetzt, beim Kochen mit säurehaltigem Wasser tritt Zersetzung ein, doch ohne Stickstoffentwicklung (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 457). Auch beim Kochen mit einer bei 120—125° siedenden Chlorcalciumlösung erfolgt nur geringe Stickstoffentwicklung (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 464). Dagegen wird bei der Einw. von Alkalien Stickstoff entwickelt (H., D.). Löst sich beim Erwärmen mit Natriumdisulfitlösung unter Bildung des Natriumsalzes der 2.6-Dibrom-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4) (Bd. VII, S. 641) (Bö., *J. pr.* [2] **24**, 465). Liefert beim Kochen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure 2.6-Dibrom-phenol (Bd. VI, S. 202) (Möhlau, *B.* **15**, 2494). Reagiert mit β-Naphthol unter Farbstoffbildung (H., D.).

2.6-Dibrom-1-methoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), 2.6-Dibrom-anisol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_7H_6O_2N_2Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form des Nitrats bekannt). — Nitrat. *B.* Man diazotiert 2.6-Dibrom-4-amino-anisol (Bd. XIII, S. 517) in Eisessiglösung bei Gegenwart von Salpetersäure mit Amylnitrit und fällt mit Äther (Hantzsch, Pohl, *B.* **35**, 2969). Weißer beständiger Niederschlag. Geht beim Eintragen in eisgekühlte konzentrierte Kalilauge in Kalium-[2.6-dibrom-anisol-normaldiazotat-(4)] (s. u.), beim Erwärmen mit konz. Kalilauge in Kalium-[2.6-dibrom-anisol-isodiazotat-(4)] (s. u.) über.

2.6-Dibrom-1-methoxy-benzol-normaldiazohydroxyd-(4), 2.6-Dibrom-1-methoxy-benzol-syn-diazohydroxyd-(4), 2.6-Dibrom-anisol-normaldiazohydroxyd-(4) $C_7H_6O_2N_2Br_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot N\\ \qquad\qquad\quad HO\cdot N\end{array}$ (nur in Form des Kaliumsalzes bekannt). — Kaliumsalz $KC_7H_5O_2N_2Br_2$. *B.* Durch Eintragen der wäßr. Lösung von 2.6-Dibrom-anisol-diazoniumnitrat-(4) in die 15—20-fache Menge Kalilauge (1:1) unter Eiskühlung (Hantzsch, Pohl, *B.* **35**, 2969). Weißer amorpher Niederschlag. Ist, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, längere Zeit haltbar. Sehr leicht löslich. Liefert in wäßr. Lösung mit Quecksilberchlorid ein unbeständiges Quecksilbersalz. Reagiert mit β-Naphthol momentan unter Farbstoffbildung. Geht beim Ansäuern sofort als Diazoniumsalz in Lösung.

2.6-Dibrom-1-methoxy-benzol-isodiazohydroxyd-(4), 2.6-Dibrom-1-methoxy-benzol-anti-diazohydroxyd-(4), 2.6-Dibrom-anisol-isodiazohydroxyd-(4) $C_7H_6O_2N_2Br_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot N\\ \qquad\qquad\qquad\quad N\cdot OH\end{array}$ und sein Kaliumsalz. *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man die wäßr. Lösung von 2.6-Dibrom-anisol-diazoniumnitrat-(4) (s. o.) in heiße konzentrierte Kalilauge einträgt und dann noch einige Zeit erwärmt, man zerlegt das Kaliumsalz in gut gekühlter Lösung durch Essigsäure (H., P., *B.* **35**, 2969). — Weiß. Schwer löslich in Wasser unter gleichzeitiger Verwandlung in 2.6-Dibrom-4-nitrosamino-anisol (S. 531). Leicht löslich in Benzol und Chloroform unter Stickstoffentwicklung. Sehr leicht löslich in Äther; aus der Lösung wird durch trocknes Ammoniak sofort das Ammoniumsalz gefällt. Leicht lös-

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

[2]) Die Identität der so entstandenen Verbindung mit der durch Diazotierung von 2.6-Dibrom-4-amino-phenol erhaltenen wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von Bamberger, Kraus, *J. pr.* [2] **105** [1923], 264 bewiesen.

Vgl. S. 426 bis 428.

lich in verd. Alkalien unter Bildung der entsprechenden Isodiazotate. Langsam löslich in verdünnten, rascher in konzentrierten Säuren. Reagiert im festen Zustande mit PCl_5 explosionsartig, in äther. Lösung unter Bildung des (nicht näher beschriebenen) Dibromanisoldiazoniumchlorids. Auch mit Acetylchlorid entsteht Dibromanisoldiazoniumchlorid. Reagiert mit alkoh. β-Naphthollösung ziemlich rasch. — Kaliumsalz $KC_7H_5O_2N_2Br_2$. Nadeln (aus wäßriger KOH-haltiger Lösung). Liefert beim Ansäuern 2.6-Dibrom-anisol-isodiazohydroxyd-(4). Wird aus wäßr. Lösung durch Quecksilberchlorid als weißes, relativ beständiges Quecksilbersalz gefällt. Reagiert nur langsam mit β-Naphthol.

2.6-Dibrom-4-nitrosamino-anisol, 3.5-Dibrom-4-methoxy-phenylnitrosamin $C_7H_6O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot NO$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd bei 0° in die wäßr. Lösung von Kalium-[2.6-dibrom-anisol-isodiazotat-(4)] (s. o.) (H., P., *B.* **35**, 2971). — Gelbe Flocken. Indifferent gegen alle Hydroxylreagenzien, sowohl in festem Zustande als auch in allen Lösungsmitteln. Liefert mit Chlorwasserstoff in äther. Lösung ein Hydrochlorid in Form hellgelber Nadeln, welches mit Wasser das Nitrosamin zurückliefert. Ist beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien. Konz. Säuren lösen nur sehr schwer unter teilweiser Zersetzung, konz. Alkalien wandeln in die entsprechenden Isodiazotate um. Reagiert mit β-Naphthol langsam.

2.6-Dibrom-1-oxy-benzol-diazosulfonsäure-(4), 2.6-Dibrom-phenol-diazosulfonsäure-(4) $C_6H_4O_4N_2Br_2S = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N:N \cdot SO_3H$ ist desmotrop mit 2.6-Dibrom-p-chinonhydrazon-(4)-N-sulfonsäure $O:C_6H_2Br_2:N \cdot NH \cdot SO_3H$, Bd. VII, S. 641.

3.5-Dibrom-1-oxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), 3.5-Dibrom-phenol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_4O_2N_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form des Nitrats bekannt). — Nitrat. *B.* Scheidet sich als amorpher Niederschlag aus beim Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrat-(1) (S. 477) mit Benzol im Wasserbade (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 107). Verpufft beim Erhitzen. Geht beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen in 3.5-Dibrom-4-diazo-phenol (s. u.) über.

3.5-Dibrom-4-diazo-phenol bezw. **2.6-Dibrom-p-chinon-diazid-(1)** $C_6H_2ON_2Br_2$ [1]. *B.* Entsteht neben 3.5-Dibrom-phenol-diazoniumnitrat-(4) (s. o.) und 1.2.3.5-Tetrabrombenzol (Bd. V, S. 214) bei vorsichtigem Erwärmen von 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrat-(1) mit Benzol im Wasserbade; man filtriert das ausgeschiedene Dibrom-phenol-diazoniumnitrat ab, verjagt in dem Filtrat das Benzol durch einen kräftigen Luftstrom und behandelt den Rückstand mit Äther, in welchem sich das Diazophenol schwer, das Tetrabrombenzol leicht löst (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 107, 110). Beim Behandeln des 3.5-Dibrom-phenoldiazoniumnitrats-(4) mit warmem Wasser (S., *J. pr.* [2] **27**, 107). — Gelbe schiefe Prismen (aus Wasser). Verpufft bei 142°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser, in Äther und Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol. Bildet beim Erwärmen mit konz. Säuren Salze, die durch Wasser in freies Diazophenol und Säure zerlegt werden. Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch etwas Dibromchinon. Gibt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure NH_3 und 3.5-Dibrom-4-amino-phenol. Wird durch Kochen mit Wasser nicht angegriffen, zersetzt sich aber langsam beim Kochen mit Alkohol.

3.5-Dibrom-2-nitro-4-diazo-phenol bezw. **3.5-Dibrom-2-nitro-p-chinon-diazid-(4)** $C_6HO_3N_3Br_2$ [1]. *B.* Beim kurzen Stehen der wäßr. Lösung von 2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzoldiazoniumsulfat-(1) (S. 492) mit Natriumacetat (ORTON, *Soc.* **83**, 810). — Goldgelbe Flitter (aus Alkohol). Zersetzungspunkt: 196°.

2.5-Dinitro-1-carboxymethoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_6O_8N_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form des Sulfats bekannt). — Sulfat. *B.* Scheidet sich beim Diazotieren von 2.5-Dinitro-4-amino-phenoxyessigsäure (Bd. XIII, S. 527) in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit aus der Diazotierungsflüssigkeit ab (REVERDIN, BUCKY, *B.* **39**, 2683; *Bl.* [3] **35**, 1103; *C.* **1906** II, 1188). Gelbe Krystalle. Explodiert bei schnellem Erhitzen. Beim Behandeln mit Alkohol entsteht 2.5-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 256).

2.6-Dinitro-4-diazo-phenol bezw. **2.6-Dinitro-p-chinon-diazid-(4)** $C_6H_2O_5N_4$ [1]. *B.* Beim Diazotieren von 2.6-Dinitro-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 527) oder von dessen Methyläther in saurer Lösung (MELDOLA, STEPHENS, *Soc.* **87**, 1204, 1205). — Schuppen (aus Wasser). Explodiert heftig bei 190°. Reagiert momentan mit alkal. β-Naphthollösung.

2.3.6-Trinitro-4-diazo-phenol bezw. **2.3.5-Trinitro-p-chinon-diazid-(1)** $C_6HO_7N_5$ [2]. *B.* Man diazotiert 2.3.6-Trinitro-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 533) in mit wenig Wasser

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520. — Zur Stellung der Nitrogruppen vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 788; *Soc.* **103**, 1486.

Vgl. S. 426 bis 428.

verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem festem Natriumnitrit; beim Verdünnen der Diazoniumsalzlösung mit Wasser scheidet sich das 2.3.6-Trinitro-4-diazo-phenol aus (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1383). — Ockerfarbene Prismen (aus Eisessig). Sehr explosiv. Beim Kochen mit konzentrierter wäßriger Natriumacetatlösung entsteht 2.6-Dinitro-4-diazo-resorcin (Dinitrooxychinondiazid) (S. 536). Reagiert nur sehr schwer mit β-Naphthol.

1-Rhodan-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), S-Cyan-p-thiophenoldiazoniumhydroxyd $C_7H_5ON_3S = NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Auflösen von frisch bereitetem p-Chlor-benzoldiazoniumrhodanid (S. 464) in Alkohol; man fällt durch Äther (HANTZSCH, HIRSCH, *B.* **29**, 951; vgl. HIRSCH, *B.* **31**, 1255). Man mischt äquimolekulare Mengen von p-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (S. 463) und Kaliumrhodanid in absolut-alkoholischer Lösung bei 0°, filtriert von ausgeschiedenem Kaliumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ab und fügt nach 5 Minuten langem Stehen bei ca. 18° Äther hinzu (HIRSCH, *B.* **31**, 1258). Weiße Blättchen. Explodiert bei 110—114°. Sehr leicht und farblos löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in absol. Alkohol (HA., HI.). Gibt mit salzsaurer Kupferchlorürlösung p-Chlor-phenylrhodanid (Bd. VI, S. 328) (HA., HI.). — Bromid $NC \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br$. *B.* Man vermischt die absol.-alkoholischen Lösungen von p-Brom-benzoldiazoniumchlorid und Kaliumrhodanid bei 0°, filtriert bei gewöhnlicher Temperatur, läßt das Filtrat 8—10 Minuten stehen und fällt mit Äther (HIRSCH, *B.* **31**, 1259). Farblos. Explodiert sehr heftig gegen 94°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Oxy-benzol-diazohydrosulfid-(4), p-Phenoldiazohydrosulfid $C_6H_6ON_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot SH$. — Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_6H_8ON_2S_2$, vielleicht N.N'-Disulfhydryl-4-oxy-phenylhydrazin $HO \cdot C_6H_4 \cdot N(SH) \cdot NH \cdot SH$; zur Konstitution vgl. BAMBERGER, KRAUS, *B.* **29**, 276; HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 63. *B.* Scheidet sich aus, wenn man p-Phenoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung mit Silberoxyd bei 0° digeriert und in die partiell gefrorene Lösung $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff leitet (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3250). Tiefrote Nadeln. F: 74—75° (Zers.). Ist nur bei 0° kurze Zeit haltbar.

1-Methoxy-benzol-diazoniumbenzolthiosulfonat-(4), p-Anisoldiazoniumbenzolthiosulfonat $C_{13}H_{12}O_3N_2S_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ und analoge Salze s. S. 527, 528.

1-Äthoxy-benzol-diazoniumbenzolthiosulfonat-(4), p-Phenetoldiazoniumbenzolthiosulfonat $C_{14}H_{14}O_3N_2S_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot S \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ und analoge Salze s. S. 529.

4-Nitro-2-diazo-phenol-diazoniumchlorid-(6) bezw. **5-Nitro-o-chinon-diazid-(1)-diazoniumchlorid-(3)** $C_6H_2O_3N_5Cl = O_2N \cdot C_6H_2ON_2 \cdot N(:N) \cdot Cl$[1]. *B.* Durch Behandeln von 4-Nitro-2.6-diamino-phenol (Bd. XIII, S. 563) mit überschüssiger salpetriger Säure in Gegenwart von viel Salzsäure (GRIESS, *B.* **19**, 318). — Chloroplatinat $2C_6H_2O_3N_5Cl + PtCl_4$. Gelbe sechsseitige Täfelchen oder Prismen.

2. Diazoderivat des 1¹-Oxy-1-methyl-benzols (Benzylalkohols) $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 428).

1¹-Oxy-1-methyl-benzol-diazoniumsulfat-(2), Benzylalkohol-diazoniumsulfat-(2) $C_7H_8O_5N_2S = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Man läßt eine eisgekühlte Suspension von schwefelsaurem 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) in Alkohol mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Amylnitrit 1 Stunde stehen und fällt mit Äther (PAAL, SENNINGER, *B.* **27**, 1085). — Nadeln. Verpufft gegen 50°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. Diazoderivate des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Thymols) $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ (Bd. VI, S. 532).

3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-diazoniumhydroxyd-(6), Thymol-diazoniumhydroxyd-(4)[2] $C_{10}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen erhalten). — *B.* Man leitet salzsäurehaltige nitrose Gase (erhalten aus arseniger Säure und mit etwas Salzsäure versetzter Salpetersäure) in eine gut gekühlte ätherische Lösung von 6-Nitroso-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. VII, S. 664) oder von 6-Amino-3-oxy-1-methyl-4-iso-

[Formel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot N(:N) \cdot OH$, $HO \cdot$, $CH(CH_3)_2$ (unten)]

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Thymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

Vgl. S. 426 bis 428.

propyl-benzol (Bd. XIII, S. 654) und führt das entstandene leicht zersetzliche Chlorid in das Sulfat über (R. SCHIFF, *B.* **8**, 1502). — Sulfat $C_{10}H_{13}ON_2 \cdot O \cdot SO_3H$. Weiße Krystalle. Sehr beständig. Zersetzt sich bei 120—121°.

2-Chlor-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-diazoniumchlorid-(6), 2-Chlor-thymol-diazoniumchlorid-(4)[1] $C_{10}H_{12}ON_2Cl_2 = HO \cdot C_6HCl(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot N(\vdots N) \cdot Cl$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte alkoholische Lösung von salzsaurem 2-Chlor-6-amino-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. XIII, S. 658); man fällt mit Äther (ANDRESEN, *J. pr.* [2] **23**, 180). — Farblose Nadeln (aus Äther-Alkohol), die beim Erhitzen explodieren.

b) Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. ***Diazoderivate des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 596).

2-Diazo-naphthol-(1) bezw. **Naphthochinon-(1.2)-diazid-(2)** $C_{10}H_6ON_2$[2]. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat (GEIGY & Co., D. R. P. 172446; *C.* **1906** II, 476). Neben β-Diazonaphthalinsäure (Syst. No. 2219) bei der Oxydation von Natrium-β-naphthalin-isodiazotat (S. 512) mit natronalkalischer Ferricyankaliumlösung (BAMBERGER, *B.* **27**, 680); man erhält 2-Diazo-naphthol-(1) als Hauptprodukt bei Anwendung von stark verdünnter alkalischer Ferricyankaliumlösung (BÖCKING, Dissert. [Basel 1894], S. 23, 39). Bei mehrstündigem Stehen von 1-Chlor-naphthalin-diazoniumsulfat-(2) (S. 513) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (ORTON, *Chem. N.* **87**, 21). Bei mehrtägigem Stehen der verdünnt schwefelsauren Lösung von 1-Nitro-naphthalin-diazoniumsulfat-(2), neben einer (nicht näher untersuchten) schwarzen Verbindung, die bei 115° verpufft (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2214). — Goldgelbe Nadeln und Tafeln. F: 76° (BA.), 76—77° (O.). Löslich in Alkohol (GAESS, A.). Sehr lichtempfindlich; wird schon durch diffuses Licht stark gebräunt (GEI. & Co.).

4-Brom-2-diazo-naphthol-(1) bezw. **4-Brom-naphthochinon-(1.2)-diazid-(2)** $C_{10}H_5ON_2Br$[2]. *B.* Man trägt Natriumnitrit in eine abgekühlte eisessigsaure, mit konz. Schwefelsäure versetzte Lösung von 1.4-Dibrom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311), verdünnt mit Wasser, erhitzt die Lösung des entstandenen Diazoniumsulfats zum Kochen, filtriert nach dem Erkalten und entzieht dem Niederschlage durch kochendes Wasser das Bromdiazonaphthol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **67**, 908). Entsteht auf ähnliche Weise auch aus 1-Chlor-4-brom-naphthylamin-(2) (M., ST.). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser), die am Licht braun werden. Zersetzt sich heftig bei 148—151°. Äußerst löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Beim Kochen mit einer eisessigsauren Bromlösung entsteht 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) Bd. VII, S. 731). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure entsteht 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665).

6-Nitro-2-diazo-naphthol-(1) bezw. **6-Nitro-naphthochinon-(1.2)-diazid-(2)** $C_{10}H_5O_3N_3$[2]. *B.* Man verreibt 5 g 1.6-Dinitro-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1315) mit ca. 20 g konz. Schwefelsäure, versetzt mit Eis, trägt allmählich bei 0° 3,2 g gepulvertes Natriumnitrit ein, gießt in 1/2 l Eiswasser und läßt 12 Stdn. stehen (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2211). Man diazotiert 1.6-Dinitro-naphthylamin-(2) in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit und verkocht die Diazoniumsalzlösung mit viel Alkohol (SCHEID, *B.* **34**, 1816). — Goldgelbe Blättchen und Nadeln (aus Aceton). Verpufft bei 142—145° (G., A.), 150—157° (SCH.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther, leichter in Chloroform, Aceton und Eisessig (G., A.). Färbt sich bei längerem Stehen, wie auch beim Kochen der alkoh. Lösung braunrot (G., A.). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2.6-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674) (G., A.). Liefert bei 6-stündigem Erhitzen auf 160° mit konz. Salzsäure eine gelbe Verbindung vom Schmelzpunkt 178° (G., A.).

8-Nitro-2-diazo-naphthol-(1) bezw. **8-Nitro-naphthochinon-(1.2)-diazid-(2)** $C_{10}H_5O_3N_3$[2]. *B.* Durch Diazotierung von 1.8-Dinitro-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1315) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit, Eingießen der Diazoniumsalzlösung in Eiswasser und Stehenlassen der Lösung (GAESS, AMMELBURG, *B.* **27**, 2214). — Hellorange Prismen (aus Aceton). Verpufft heftig bei 155—160°.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Thymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

2. *Diazoderivate des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 627).

1-Diazo-naphthol-(2) bezw. **Naphthochinon-(1.2)-diazid-(1)** $C_{10}H_6ON_2$ [1]). *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf salzsaures 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat (GEIGY & Co., D. R. P. 172446; *C.* **1906 II,** 476). — Gelbe Krystalle. Sehr explosiv und lichtempfindlich; wird schon durch diffuses Licht stark gebräunt.

4-Brom-1-diazo-naphthol-(2) bezw. **4-Brom-naphthochinon-(1.2)-diazid-(1)** $C_{10}H_5ON_2Br$ [1]). *B.* Durch 24-stdg. Stehen von 2.4-Dibrom-naphthalin-diazoniumsulfat-(1) (S. 511) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (ORTON, *Chem. N.* **87,** 21). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132—133° (Zers.).

c) Diazoderivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-18}O$.

2-Äthoxy-phenanthren-diazoniumhydroxyd-(x) $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — $C_2H_5 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3Na + 6H_2O$. *B.* Man kühlt die Lösung von x-Amino-2-äthoxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 723) in verd. Schwefelsäure auf 7° ab und versetzt mit Natriumnitritlösung; die filtrierte Lösung wird mit Natriumchlorid gesättigt und in der Kälte stehen gelassen (HENSTOCK, *Soc.* **89,** 1529). Gelber flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Liefert bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure Phenanthrol-(2)-äthyläther (Bd. VI, S. 705). — Chloroplatinat $2C_2H_5 \cdot O \cdot C_{14}H_8 \cdot N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (nach dem Trocknen). Krystallisiert aus konz. Salzsäure mit 6 H_2O, aus verd. Salzsäure mit 12 H_2O.

d) Diazoderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$.

1. Diazoderivat des α-Oxy-triphenylmethans (Triphenylcarbinols) $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C \cdot OH$ (Bd. VI, S. 713).

α-Oxy-triphenylmethan-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4′.4″), Triphenylcarbinol-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4′.4″) $C_{19}H_{16}O_4N_6 = HO \cdot C[C_6H_4 \cdot N(\vdots N) \cdot OH]_3$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Man erhält eine Lösung des Chlorids durch Behandeln von Pararosanilin (Bd. XIII, S. 750), gelöst in rauchender Salzsäure (D: 1,19) und absol. Alkohol, mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit (E. FISCHER, JENNINGS, *B.* **26,** 2224, 2225). Darstellung des Sulfats s. bei diesem. — Beim Erhitzen des Chlorids (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194,** 268, 300) oder des Sulfats (BAYER, *B.* **38,** 588) mit Wasser entsteht Aurin (Bd. VIII, S. 361). Durch Einw. von Kupfer auf die Lösung des Chlorids entsteht Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) (E. F., J., *B.* **26,** 2225). Bei der Einw. von Jod-Jodkalium auf das Sulfat erhält man Tris-[4-jod-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 720) (B., *B.* **38,** 589). — Sulfat $O_2S{<}^{O \cdot N_2 \cdot C_6H_4}_{O \cdot N_2 \cdot C_6H_4}{>}C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Man übergießt 10 g Pararosanilin mit 300 g Methylalkohol und, unter Kühlung, mit 80 g konz. Schwefelsäure und fügt unterhalb 25° 40 g Amylnitrit hinzu; nach ca. 1-stdg. Stehen beginnt die Ausscheidung des Sulfats, die durch Zusatz von Äthylalkohol erleichtert wird (B., *B.* **38,** 588). Gelblichweißes Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser. Nicht explosiv. — Chloroaurat $HO \cdot C(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl)_3 + 3AuCl_3$. Gelbe krystallinische Flocken. Schwer löslich in Wasser (E. F., O. F., *A.* **194,** 268).

2. Diazoderivat des α-Oxy-3-methyl-triphenylmethans (3-Methyl-triphenylcarbinols) $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$ (Bd. VI, S. 722).

α-Oxy-3-methyl-triphenylmethan-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4′.4″), 3-Methyl-triphenylcarbinol-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4′.4″) $C_{20}H_{18}O_4N_6 = HO \cdot C[C_6H_4 \cdot N(\vdots N) \cdot OH]_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Man erhält die wäßr. Lösung des Chlorids durch Diazotieren von Rosanilin (Bd. XIII, S. 763) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (GRAEBE, CARO, *A.* **179,** 192; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58893; *Frdl.* **3,** 645; vgl. auch CARO, WANKLYN, *Chem. N.* **14,** 38; *J. pr.* [1] **100,** 50; *Z.* **1866,** 511). — Beim Verkochen der salzsauren Lösung des Chlorids entsteht Rosolsäure (Bd. VIII, S. 365)

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

(C., W.; G., C.). Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Kupplung von diazotiertem Rosanilin mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58893; *Frdl.* **3**, 645. — Chloroaurat $HO \cdot C_{20}H_{14}(N_2 \cdot Cl)_3 + 3AuCl_3$. Hellgelber flockig-krystallinischer Niederschlag (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 278). — Chloroplatinat $2HO \cdot C_{20}H_{14}(N_2 \cdot Cl)_3 + 3PtCl_4 + 6H_2O$ (E. F., O. F., *A.* **194**, 279).

2. Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***Diazoderivate des 1.2-Dioxy-benzols (Brenzcatechins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (Bd. VI, S. 759).

5-Nitro-3-diazo-brenzcatechin-1-methyläther bezw. **5-Nitro-3-methoxy-o-chinon-diazid-(1)** $C_7H_5O_4N_3$ [1]). *B.* Scheidet sich aus beim Mischen einer Lösung von 5-Nitro-3-amino-brenzcatechin-1-methyläther (Bd. XIII, S. 779) in verd. Salzsäure mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1332). — Orangefarbene Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol). Explodiert bei 169—170°.

6-Nitro-4-diazo-brenzcatechin bezw. **6-Nitro-2-oxy-p-chinon-diazid-(4)** $C_6H_3O_4N_3$ [1]). *B.* Scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem 6-Nitro-4-amino-brenzcatechin (Bd. XIII, S. 781) mit Natriumnitrit (MELDOLA, WOOLCOTT, WRAY, *Soc.* **69**, 1334). — Orangefarbene goldglänzende Nadeln mit $^1/_2$ H_2O. Explodiert bei 159° bis 160°.

2. ***Diazoderivate des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (Bd. VI, S. 796).

1.3-Dimethoxy-benzol-diazoniumhydroxyd-(2), Resorcindimethyläther-diazoniumhydroxyd-(2) $C_8H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Man erhält eine wäßr. Lösung des Chlorids, wenn man eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser zu einer Lösung von 1 g 2-Amino-resorcin-dimethyläther (Bd. XIII, S. 782) in 10 g konz. Salzsäure + 30 g Wasser gibt und auf 60—70° erwärmt (KAUFFMANN, FRANCK, *B.* **40**, 4010). — Die wäßr. Lösung des Chlorids läßt sich zur Trockne eindampfen, ohne daß Zersetzung eintritt. Die Lösungen des Sulfats in Wasser, konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure können erhitzt werden, ohne daß Zersetzung eintritt. Beim Kochen des Sulfats mit Kaliumjodid in konz. Lösung entsteht 2-Jod-resorcin-dimethyläther (Bd. VI, S. 822). Bei der Einw. von Alkalien erfolgt Verharzung; gleichzeitig wird Resorcindimethyläther (Bd. VI, S. 813) gebildet. — Tribromid, Perbromid $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot Br_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei ca. 120° (unter Zers.). Schwer löslich in Wasser; verliert beim Kochen mit Wasser Brom. — Sulfat $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Wird in fester Form erhalten, wenn man eine Lösung von 1 Tl. 2-Amino-resorcin-dimethyläther in 8—10 Tln. absol. Alkohol mit 2 Tln. konz. Schwefelsäure versetzt und in die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung allmählich 2 Tle. Amylnitrit einträgt, wobei die Temperatur nicht über 50—60° steigen darf (K., F., *B.* **40**, 4010). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser; sehr leicht löslich in konz. Salzsäure. Verbrennt auf dem Platinblech, ohne zu explodieren.

O·CH3
·N(:N)·OH
·O·CH3

4.6-Dinitro-2-diazo-resorcin bezw. **4.6-Dinitro-3-oxy-o-chinon-diazid-(2)** $C_6H_2O_6N_4$ [1]). *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man 5 g 4-Nitro- oder 4.6-Dinitro-2-amino-resorcin (Bd. XIII, S. 783) in 150 ccm (mit 5 Vol. Wasser) verdünnter Schwefelsäure löst, eine wäßr. Lösung von überschüssigem Kaliumnitrit hinzusetzt, kocht, bis die Flüssigkeit grünlichgelb wird, und abkühlen läßt; man erhält die freie Diazoverbindung durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit konz. Schwefelsäure (BENEDIKT, v. HÜBL, *M.* **2**, 327; vgl. v. KOSTANECKI, FEINSTEIN, *B.* **21**, 3123). — Gelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (BŘEZINA, *M.* **2**, 328; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 288). — Das Kaliumsalz gibt beim Erwärmen mit Kalilauge unter Entwicklung von 2 Atomen Stickstoff 4.6-Dinitro-resorcin (Bd. VI, S. 828) und Tetranitrodiresorcin (Bd. VI, S. 1164) (BE., v. H.). — $KC_6HO_6N_4$. Gelbe Nadeln (aus sehr konzentrierter wäßriger Lösung) (BE., v. H.). — $KC_6HO_6N_4 + H_2O$. Braune Prismen mit blauem Flächenschimmer (aus verdünnter wäßriger Lösung) (BE., v. H.).

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

1.3-Diäthoxy-benzol-diazoniumchlorid-(4), Resorcindiäthyläther-diazoniumchlorid-(4) $C_{10}H_{13}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet nitrose Gase (aus arseniger Säure und Salpetersäure) bei 0° in ein Gemenge aus 4-Amino-resorcin-diäthyläther-hydrochlorid (Bd. XIII, S. 785) und absol. Äther, bis das Hydrochlorid sich in eine grüngelbe und grobkrystallinische Masse verwandelt hat (PUKALL, *B.* **20**, 1139). — Braun. Schmilzt bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser mit grünlichgelber Farbe. Beim Erwärmen mit alkalihaltigem Wasser entsteht Resorcindiäthyläther (Bd. VI, S. 814). Verbindet sich mit Resorcin zu 2.4-Dioxy-2'.4'-diäthoxy-azobenzol (S. 183).

O·C_2H_5 ; O·C_2H_5 ; N(:N)·Cl

6-Nitro-4-diazo-resorcin-3-methyläther bezw. **5-Nitro-2-methoxy-p-chinon-diazid-(1)** $C_7H_5O_4N_3$ [1]). *B.* Aus 4.5-Dinitro-2-amino-anisol (Bd. XIII, S. 394) in Eisessig durch Natriumnitrit (MELDOLA, WECHSLER, *Soc.* **77**, 1173; vgl. FREYSS, *C.* **1901** I, 739; M., EYRE, *Chem. N.* **83**, 285; *Soc.* **79**, 1076, 1077). — Gelbe Nadeln oder Schuppen. Explodiert bei 178° (M., W.). Aus siedendem Wasser oder verd. Alkohol umkrystallisierbar (M., W.). — *Ist gegen Säuren beständig; kann mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure oder mit* Eisessig ohne Zersetzung gekocht werden (M., E., *Chem. N.* **83**, 286). Liefert beim Eintragen in alkoh. Natronlauge 4-Nitro-resorcin-1-methyläther (Bd. VI, S. 824) (M., E., *Chem. N.* **83**, 285; vgl. FREYSS, *C.* **1901** I, 739). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 6-Jod-4-nitro-resorcin-1-methyläther (Bd. VI, S. 827) (M., W.; M., E., *Chem. N.* **83**, 286; M., STEPHENS, *Soc.* **87**, 1201). Reagiert sofort mit alkal. β-Naphthollösung unter Bildung von [6-Nitro-resorcin-3-methyläther]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 185) (M., W.; vgl. M., E., *Chem. N.* **83**, 286; *Soc.* **79**, 1078).

2.6-Dinitro-4-diazo-resorcin bezw. **3.5-Dinitro-2-oxy-p-chinon-diazid-(1)** bezw. **3.5-Dinitro-4-oxy-o-chinon-diazid-(1)** $C_6H_2O_6N_4$ [2]). *B.* Man löst 2.3.6-Trinitro-4-diazo-phenol (2.3.5-Trinitro-p-chinon-diazid-(1), S. 531) in siedender wäßriger Natriumacetatlösung und zersetzt das beim Abkühlen auskrystallisierende Natriumsalz in wäßr. Lösung mit Salzsäure (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1384). — Goldgelbe Blättchen. Sehr explosiv. Reagiert leicht mit alkal. β-Naphthollösung unter Bildung von [2.6-Dinitro-resorcin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 185).

3. ***Diazoderivat des 1.4-Dioxy-benzols (Hydrochinons)*** $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$ (Bd. VI, S. 836).

3.3'-Bis-diazo-4.4'-dioxy-diphenylsulfon bezw. **4.4'-Sulfonyl-bis-[chinon-(1.2)-diazid-(2)]** $C_{12}H_6O_4N_4S = O_2S(C_6H_3ON_2)_2$ [1]). *B.* Man versetzt die Lösung von 15 Tln. des krystallwasserhaltigen salzsauren 4.4'-Dioxy-3.3'-diamino-diphenylsulfons (Bd. XIII, S. 790) in 70 Tln. absol. Alkohol mit 15 Tln. Amylnitrit (ANNAHEIM, *B.* **8**, 1060). — Sechsseitige goldgelbe Blättchen. Unlöslich in Alkohol, löslich in salzsäurehaltigem Wasser mit roter Farbe. — Färbt sich am Lichte rasch rot. Verpufft stark bei 120°.

b) Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

Diazoderivate der Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***Diazoderivat des 3.3'-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 991).

3.3'-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') $C_{14}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Man erhält die wäßr. Lösung von 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-4.4'-bis-diazoniumsalzen durch Diazotieren von o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) in verd. Mineralsäure mit 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 223, 225; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 38802; *Frdl.* **1**, 489; Höchster Farbw., D. R. P. 85387; *Frdl.* **4**, 674). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen. — Beim Kochen der verdünnten salzsauren Lösung des Chlorids entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_4$ (Bd. XIII, S. 808) (CAIN, *Soc.* **83**, 692). Geschwindigkeit der Zersetzung des Chlorids in verdünnter salzsaurer Lösung: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1440. Beim Eintragen einer Lösung des Chlorids in eine Lösung von Natriumsulfit entsteht das Natriumsalz der 3.3'-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4') (S. 203) (ST., *J. pr.* [2] **59**, 223). Beim Kochen des Sulfats mit

$CH_3\cdot O$; $O\cdot CH_3$; HO·(N:)N· ; ·N(:N)·OH

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520. — Zur Stellung der Nitrogruppen vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von REVERDIN, MELDOLA, *J. pr.* [2] **88**, 788; *Soc.* **103**, 1486.

Vgl. S. 426 bis 428.

Alkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure entsteht m.m-Dianisol (Bd. VI, S. 991) (St., *J. pr.* [2] **59**, 226). Über Verwendung von diazotiertem o-Dianisidin zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel o-Dianisidin, Bd. XIII, S. 808. — Chlorid $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N_2\cdot Cl]_2$. *B.* Scheidet sich aus, wenn man in eine Suspension von 4,8 g o-Dianisidin in 20 g absol. Alkohol Chlorwasserstoff bis zur Sättigung leitet und dann mit nitrosen Gasen behandelt, bis der anfangs graue Niederschlag eine gelbliche Farbe annimmt (Starke, *J. pr.* [2] **59**, 222). Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Schwärzt sich beim Erhitzen. — Sulfat $[-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H]_2$. *B.* Man reibt 34,2 g schwefelsaures o-Dianisidin mit der dreifachen Menge verd. Schwefelsäure (1 : 5) an, fügt 48 g konz. Schwefelsäure zu, leitet in das auf 5—6° abgekühlte Gemisch nitrose Gase, bis alles gelöst ist, und fällt mit Alkohol und Äther (St., *J. pr.* [2] **59**, 221). Gelbliches Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Verpufft bei 149°.

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-bis-isodiazohydroxyd-(4.4′) $C_{14}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel (nur in Form des Natriumsalzes bekannt). — Natriumsalz. *B.* Man trägt 10 Tle. einer 25%igen Lösung von 3.3′-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) in ein Gemisch von 20 Tln. Natriumhydroxyd und 20 Tln. Wasser ein, fügt 15 Tle. Natriumhydroxyd zu und erhitzt auf ca. 140—150°, bis eine mit Wasser verdünnte Probe mit β-Naphtholnatrium keinen Farbstoff mehr gibt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81206; *Frdl.* **4**, 665). Krystalle (aus heißem Wasser). Verwendung zur Herstellung von Farbstoffen auf der Faser: B. A. S. F., D. R. P. 83010; *Frdl.* **4**, 671.

$CH_3\cdot O$ $O\cdot CH_3$
$HO\cdot N:N\cdot C_6H_3\cdot C_6H_3\cdot N:N\cdot OH$

3.3′-Dimethoxy-diphenyl-bis-diazosulfonsäure-(4.4′) $C_{14}H_{14}O_8N_4S_2 = [-C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot SO_3H]_2$ s. S. 203.

2. ***Diazoderivat des 3.4′-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4′-Oxy-3-äthoxy-diphenyl-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{14}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Durch Versetzen der wäßr. Lösung des Sulfates (s. u.) mit Natriumcarbonatlösung und Lösen des entstandenen Niederschlags in heißer verdünnter Salzsäure (Cain, *Soc.* **87**, 8). Goldbraune Nadeln. — Bromid $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N_2\cdot Br$. Goldgelbe Nadeln. — Jodid $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N_2\cdot I$. Dunkelgelbes Pulver. — Sulfat $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H + 2H_2O$. *B.* Man diazotiert die mit 40 ccm konz. Salzsäure versetzte, auf 5° abgekühlte wäßr. Lösung von 15 g 3-Äthoxy-benzidin (Bd. XIII, S. 691) mit einer wäßr. Lösung von 8,7 g Natriumnitrit, gießt die Diazolösung in ein Gemisch von 60 ccm Schwefelsäure und 120 ccm Wasser und erhitzt zum Kochen; man läßt die Lösung krystallisieren oder fällt sie mit Chlornatrium (C., *Soc.* **87**, 7). Braune Nadeln (aus siedender verdünnter Schwefelsäure). Verliert das Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure. Das wasserhaltige Salz zersetzt sich beim Trocknen bei 100°. Leicht löslich in kaltem Wasser mit hellgelber Farbe. — Nitrat $HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Rotgelbe Nadeln. — Chloroplatinat $2HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Kanariengelber Niederschlag.

$O\cdot C_2H_5$
$HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_3\cdot N(:N)\cdot OH$

3. ***Diazoderivat des 4.4′-Dioxy-diphenyls*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 991).

3.3′-Bis-diazo-4.4′-dioxy-diphenyl (Bis-diazophenol) bezw. **Diphenyldichinon-(3.4;3′.4′)-bis-diazid-(3.3′)** $C_{12}H_6O_2N_4$[1]). *B.* Durch Diazotieren von salzsaurem 3.3′-Diamino-4.4′-dioxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 810) mit Natriumnitrit (Kunze, *B.* **21**, 3333). — Rote Nadeln. Löslich in Salzsäure mit roter Farbe. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 3.3′-Dihydrazino-4.4′-dioxy-diphenyl (Bd. XV, S. 617).

3. Diazoderivat einer Trioxy-Verbindung.

1.3.5-Trirhodan-benzol-diazoniumrhodanid-(2), S.S.S-Tricyantrithiophloroglucin-diazoniumrhodanid $C_{10}H_2N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 g 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumsulfat-(1) in 10 ccm Wasser mit einer Lösung von 1,2 g Kaliumrhodanid in 10 ccm Wasser bei 0° und verrührt mit 40 ccm Alkohol (Hirsch, *B.* **31**, 1265). — Intensiv gelbe, amorphe Masse. Explodiert bei 79—80°. Kaum löslich in Wasser. Wird durch siedendes Wasser und warmen Alkohol zersetzt; durch Aceton erfolgt Zersetzung schon bei Zimmertemperatur unter Stickstoffentwicklung.

$S\cdot CN$
$NC\cdot S\cdot C_6H_2\cdot S\cdot CN$
$N(:N)\cdot S\cdot CN$

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

E. Oxo-diazo-Verbindungen.

1. Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Diazoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O$.

3-Diazo-campher, [**Campherchinon-diazid-(3)**] $C_{10}H_{14}ON_2$ (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 3566[1]).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \quad | \quad N \\ H_2C-CH \text{———} C\langle \quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad N \end{array}$$ [1])

b) Diazoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Diazoderivate des Benzaldehyds $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot CHO$ (Bd. VII, S. 174).

Benzaldehyd-diazoniumchlorid-(3) $C_7H_5ON_2Cl = OHC \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot Cl$. *B.* Wird als Zinnchloriddoppelsalz erhalten, wenn man 3-Nitro-benzaldehyd mit der berechneten Menge einer Lösung von 150 *g* Zinnchlorür ($SnCl_2 + 2H_2O$) in 1 l konz. Salzsäure auf 40—50° erwärmt, bis die Lösung kein Zinnchlorür mehr enthält, zu der abgekühlten filtrierten Lösung eine wäßr. Lösung von Natriumnitrit fügt, bis sich freie salpetrige Säure in der Flüssigkeit nachweisen läßt, und durch konz. Salzsäure fällt (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2045). — $2 OHC \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + SnCl_4$. Weiße Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (T., L.). Verpufft gelinde beim Erhitzen; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von 3-Oxy-benzaldehyd (T., L.). Gibt in salzsaurer Lösung mit Kupferpulver 3-Chlor-benzaldehyd (GATTERMANN, HAUSSKNECHT, *B.* **23**, 1222).

2-Nitro-benzaldehyd-diazoniumhydroxyd-(4) $C_7H_5O_4N_3 = OHC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid entsteht durch Einw. von Amylnitrit auf 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 39) in kalter absolut-alkoholisch-salzsaurer Lösung, das Sulfat analog in absolut-alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2755). — Chlorid $OHC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N_2 \cdot Cl$. Hellgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Mitteln. — Sulfat $OHC \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. Hellgelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in organischen Mitteln.

2-Nitro-benzaldoxim-diazoniumchlorid-(4), **2-Nitro-1-oximinomethyl-benzol-diazoniumchlorid-(4)** $C_7H_5O_3N_4Cl = HO \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot Cl$. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 458) in kalter konzentrierter Salzsäure mit Amylnitrit (GABRIEL, R. MEYER, *B.* **14**, 826, 2334 Anm. 1). — Blaßrote Nadeln. Verändert sich nicht bei 60—80°; explodiert bei stärkerem Erhitzen (G., R. M., *B.* **14**, 826). — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 248) (G., R. M., *B.* **14**, 826, 2334).

3-Nitro-benzaldoxim-diazoniumchlorid-(4), **3-Nitro-1-oximinomethyl-benzol-diazoniumchlorid-(4)** $C_7H_5O_3N_4Cl = HO \cdot N:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(:N) \cdot Cl$. *B.* Beim Eintragen von 4 Tln. Amylnitrit in ein Gemisch von 1 Tl. 3-Nitro-4-amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 458), 18 Tln. Salzsäure (D: 1,13), 25 Tln. Äther und 15 Tln. Alkohol (GABRIEL, *B.* **15**, 837). — Rote Platten oder Nadeln. Explodiert beim Erhitzen. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol 3-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 254).

2.6-Dinitro-benzaldehyd-diazoniumchlorid-(4) $C_7H_3O_5N_4Cl = OHC \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(:N) \cdot Cl$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-4-amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 40) in absolut-alkoholischer Salzsäure durch Amylnitrit (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2762). — Hellgelber Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig, ohne zu schmelzen. Ist gegen Stoß und Schlag ziemlich empfindlich.

---

[1]) Im Beilstein-Ergänzungswerk ist diese Verbindung auf Grund der neuerdings in Betracht zu ziehenden Formel $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ \mid \\ C:N:N\end{array}\right.$ bei Campherchinon als funktionelles Derivat eingeordnet (s. Ergänzungswerk, Bd. VII/VIII, S. 332).

Vgl. S. 426 bis 428.

2. Diazoderivat des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 271).

ω-Diazo-acetophenon, Phenylglyoxal-ω-diazid, ω-Diazid des Benzoylformaldehyds $C_8H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH\langle{N \atop N}$ s. Syst. No. 3568 [1]).

c) Diazoderivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O$.

Benzophenon-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Nitrat. *B.* Durch Diazotieren des 4-Amino-benzophenons (Bd. XIV, S. 81) in Eisessiglösung mit Amylnitrit und Salpetersäure; man fällt durch Zusatz von Äther (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2971). Schwach gelblicher Niederschlag. — Salz der Stickstoffwasserstoffsäure, Benzophenon-diazoniumazid-(4) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N_3$. *B.* Aus Benzophenon-isodiazohydroxyd-(4) (s. u.) und Kohlensäure-äthylester-azid (Bd. III, S. 129) in Äther (HA., *B.* **36**, 2058). Weißer Niederschlag. Zersetzt sich bei 116—117° unter Explosion.

Benzophenon-isodiazohydroxyd-(4), Benzophenon-anti-diazohydroxyd-(4) $C_{13}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \\ N \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Man löst Benzophenon-diazoniumnitrat-(4) (s. o.) in Wasser und trägt die Lösung unter Kühlung in konz. Kalilauge ein, wobei sich das Kaliumisodiazotat abscheidet; die wäßr. Lösung desselben gibt mit Essigsäure das freie Isodiazohydroxyd (HANTZSCH, POHL, *B.* **35**, 2971). — Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in Wasser unter raschem Übergang in das Nitrosamin (s. u.). Gibt in äther. Lösung sowie in festem Zustande mit Ammoniak ein Ammoniumsalz. Reagiert energisch mit Phosphorchloriden, Phenylisocyanat, Acetylchlorid und trocknem Chlorwasserstoff. Von wäßr. Säuren wird es langsam zu Diazoniumsalz, von verd. Alkalien sofort zu Isodiazotat gelöst. — Kaliumsalz. Ziemlich beständig.

4-Benzoyl-phenylnitrosamin, 4-Nitrosamino-benzophenon $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die gut gekühlte wäßr. Lösung von Kalium-[benzophenon-isodiazotat-(4)] (H., P., *B.* **35**, 2972). — Gelb. Sehr zersetzlich. Löst sich in konz. Säuren nur nach längerer Einw. zu Diazoniumsalz, in konz. Alkalien zu Isodiazotat. Reagiert mit β-Naphthol langsam. — Hydrochlorid. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung des Nitrosamins. Hellgelber, schon durch Wasser zersetzlicher Niederschlag.

Benzophenon-bis-diazoniumsulfat-(2.2') $C_{13}H_{10}O_9N_4S_2 = OC[C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot O \cdot SO_3H]_2$. *B.* Durch Einw. von Äthylnitrit auf 2.2'-Diamino-benzophenon (Bd. XIV, S. 87) in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 445; vgl. H., *B.* **31**, 3033). — Weiße Nädelchen (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei 111—112°. Löslich in Eisessig und verd. Alkohol, fast unlöslich in absol. Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester.

d) Diazoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O$.

Fluorenon-diazoniumchlorid-(2) $C_{13}H_7ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 2 g 2-Amino-fluorenon (Bd. XIV, S. 113) mit 70 ccm Wasser und 6 g Salzsäure (D: 1,19), kühlt die Lösung rasch auf ca. 50° ab und trägt eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,8 g Natriumnitrit ein; beim Abkühlen scheidet sich das Diazoniumchlorid ab (DIELS, *B.* **34**, 1766). — Goldglänzende, recht beständige Nädelchen. Zersetzt sich bei 128°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, aus heißem unzersetzt krystallisierbar.

CO
$\cdot N(:N) \cdot Cl$

[1]) Im Beilstein-Ergänzungswerk ist diese Verbindung auf Grund der neuerdings in Betracht zu ziehenden Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:N:N$ bei Phenylglyoxal als funktionelles Derivat eingeordnet; s. Ergänzungswerk, Bd. VII/VIII, S. 362.

Vgl. S. 426 bis 428.

2. Diazoderivate der Dioxo-Verbindungen.

a) Diazoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_2$.

5-Nitro-o-chinon-diazid-(1)-diazoniumchlorid-(3) bezw. **4-Nitro-2-diazo-phenol-diazoniumchlorid-(6)** $C_6H_2O_3N_5Cl = O_2N \cdot C_6H_2ON_2 \cdot N(\vdots N) \cdot Cl$, s. S. 532.

b) Diazoderivate einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$.

Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) $C_{14}H_8O_6N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(\vdots N) \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Durch Diazotierung von 1-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 177) in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit (Kačer, Scholl, *B.* **37**, 4185; vgl. Bayer & Co., D. R. P. 131538; *C.* **1902** I, 1342). —Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter schwacher Verpuffung; bei Zimmertemperatur recht beständig (K., Sch.). — Liefert mit Kupferchlorür oder -bromür α.α-Dianthrachinonyl (Bd. VII, S. 903) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 215006; *C.* **1909** II, 1906).

Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{14}H_8O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Man erhitzt 5 g 2-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 191) mit 100 g Eisessig zum Sieden, fügt die $1^1/_2$ bis 2-fache Menge konz. Salzsäure hinzu und kocht, bis die rote Farbe in Graugelb übergegangen ist; nach dem Abkühlen gibt man Amylnitrit in einem Überschuß von 30% über die Theorie hinzu, wodurch fast alles in Lösung gebracht wird; nach $^1/_2$ Stde. filtriert man ab, wäscht mit Eisessig nach und vermischt das Filtrat mit der dreifachen Menge Äther; das Diazoniumchlorid scheidet sich dadurch körnig ab (Kaufler, *C.* **1904** I, 289; vgl. K., *B.* **37**, 60, 62). Hellgelber Niederschlag. Nicht explosiv. Die wäßr. Lösung ist bei gewöhnlicher Temperatur fast unverändert haltbar. — Bromid. *B.* 2-Amino-anthrachinon wird mit Eisessig und 33%iger Bromwasserstoffsäure gekocht und nach dem Erkalten mit Amylnitrit diazotiert (K., *B.* **37**, 61). — Tribromid, Perbromid $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot Br_3$. *B.* Aus dem Bromid durch Bromwasser (K., *B.* **37**, 62). Gelbe Flocken. — Sulfat. *B.* Man diazotiert 2-Amino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 215006; *C.* **1909** II, 1906). Schwer löslich. Liefert mit Kupferchlorür oder -bromür β.β-Dianthrachinonyl (Bd. VII, S. 903). — Nitrat $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* 2-Amino-anthrachinon wird mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,4) gekocht und die Lösung nach dem Erkalten 1 Stde. mit Amylnitrit geschüttelt (K., *B.* **37**, 63). Hellgelb. Schwärzt sich bei 105°, verpufft bei 120°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Eisessig. Gegen Stoß und Schlag unempfindlich.

Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) $C_{14}H_8O_{10}N_4S_2 = HO_3S \cdot O \cdot (N \vdots)N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(\vdots N) \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Durch Diazotierung von 1.5-Diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 203) in schwefelsaurer Lösung (Kačer, Scholl, *B.* **37**, 4186). — Orangefarbene Krystalle. Verpufft bei ca. 172°. Schwer löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe.

F. Oxy-oxo-diazo-Verbindungen.

1. Diazoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung mit 2 Sauerstoffatomen.

Diazoderivate des 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) (Monoenol-Form des Dimethyldihydroresorcins) $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C{<}{CH_2 \cdot C(OH) \atop CH_2 - - CO}{>}CH$ (Bd. VIII, S. 6).

Anhydro-[1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)-diazohydroxyd-(4)], Diazo-dimethyldihydroresorcin bezw. 4-Diazid des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C{<}{CH_2 - C \atop CH_2 \cdot CO}{>}C \cdot N$ (mit O·N-Brücke zwischen C und N) bezw. $(CH_3)_2C{<}{CH_2 \cdot CO \atop CH_2 \cdot CO}{>}C(N_2)$. *B.* Aus Amino-dimethyldihydroresorcin (Bd. XIV, S. 130) in salzsaurer Lösung mit wäßr. Kaliumnitrit (Haas, *Soc.* **91**, 1441, 1444). — Gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 107—108° (Gasentw.).

Vgl. S. 426 bis 428.

Etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Äther, Benzol. Die alkal. Lösung ist blaßgelb.

Anhydro-[5-imino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-diazohydroxyd-(4)], Imid des Diazo-dimethyldihydroresorcins bezw. **3-Imid-4-diazid des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5)** $C_8H_{11}ON_3 = (CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2 —— C\begin{matrix}\diagup O\cdot N\\ \diagdown\end{matrix}\\ CH_2\cdot C(:NH)\end{matrix}>C\cdot \ddot{N}$ bezw. $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2 —— CO\\ CH_2\cdot C(:NH)\end{matrix}>C(N_2)$. *B.* Man suspendiert 5 g des 3-Imid-4-oxims des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(3.4.5) (Bd. VII, S. 858) in 15 g konz. Salzsäure und reduziert bei 15° mit 9 g Zinn; man entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat ein, kühlt mit einer Kältemischung und fügt Kaliumnitritlösung hinzu, bis mit Jodkaliumstärke eine Reaktion auftritt (HAAS, *Soc.* **91**, 1446). Man reduziert 1.1-Dimethyl-cyclohexanon-(5)-dioxim-(3.4) (Bd. VII, S. 859) mit Zinn und Salzsäure und läßt auf das Reduktionsprodukt salpetrige Säure einwirken (H.). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 203—205° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, ziemlich in heißem Wasser, schwer in Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Geht durch Hydrolyse leicht in Amino-dimethyl-dihydroresorcin (Bd. XIV, S. 130) über.

2. Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Diazoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_3$.

Diazoderivat des 2-Oxy-p-chinons $C_6H_4O_3 = OC<\begin{matrix}C(OH):CH\\ CH{=\!=}CH\end{matrix}>CO$ (Bd. VIII, S. 234) **bezw. 4-Oxy-o-chinons** $C_6H_4O_3 = OC<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ CH:CH\end{matrix}>C\cdot OH$ (Bd. VIII, S. 232).

Anhydro-[2-oxy-p-chinon-oxim-(1)-diazohydroxyd-(3)] (Formel I) bezw. **Anhydro-[4-oxy-o-chinon-oxim-(1)-diazohydroxyd-(3)]** (Formel II) bezw. **4-Nitroso-2-diazo-resorcin** (Formel III bezw. IV) bezw. **3-Oxim-5-diazid des Cyclohexen-(1)-tetrons-(3.4.5.6)**

I. (N·OH; O>N; O) II. (N·OH; :O; N; O—N) III. (NO; O>N; OH) IV. (NO; OH; N; O—N) V. (N·OH; :O; :N_2; O)

(Dichinoyl-monoxim-monodiazid) (Formel V) $C_6H_3O_3N_3$. *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 782) (KAUFFMANN, DE PAY, *B.* **39**, 324). — Graugrünlich gefärbte Nadeln (aus Aceton), die sich bei 176° zu zersetzen beginnen und bei 195° explodieren. Wird aus der roten alkalischen Lösung durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

b) Diazoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_3$.

Diazoderivat des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) bezw. 4-Oxy-naphthochinons-(1.2) $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH\\ CO\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO —— CO\\ C(OH):CH\end{matrix}$ (Bd. VIII, S. 300).

Anhydro-[2-oxy-naphthochinon-(1.4)-diazohydroxyd-(3)] bezw. **Anhydro-[4-oxy-naphthochinon-(1.2)-diazohydroxyd-(3)]** bezw. **2-Diazid des 1.2.3.4-Tetra-**

(O; O>N; O) bezw. (O; :O; N; O—N) bezw. (O; :O; :N_2; O)

oxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_{10}H_4O_3N_2$, s. obenstehende Formeln. Vgl. hierzu Bd. XIII, S. 835, Anm. 3.

Vgl. S. 426 bis 428.

c) Diazoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_3$.

Diazoderivate des 1-Oxy-anthrachinons $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ (Bd. VIII, S. 338).

1-Oxy-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4) $C_{14}H_8O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) durch Erhitzen in konz. Schwefelsäure mit Natriumnitrit und Mercurosulfat auf 120—150° (BAYER & Co., D. R. P. 161954; *C.* **1905** II, 184). — Krystallinisch; wird durch Wasser dissoziiert (B. & Co., D. R. P. 163447; *C.* **1905** II, 1302). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist wenig intensiv gefärbt und wird auf Zusatz von Borsäure intensiver gelb (B. & Co., D. R. P. 161954). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) (B. & Co., D. R. P. 161954). Erwärmen mit Alkohol führt zu Erythrooxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 338) (B. & Co., D. R. P. 161954, 163517; *C.* **1905** II, 184, 1207).

OH; CO; CO; N(:N)·O·SO₃H

Anhydro-[1-oxy-anthrachinon-diazohydroxyd-(4)] (?), 4-Diazo-erythrooxyanthrachinon bezw. **1-Diazid des 1.4.9.10-Tetraoxo-anthracen-tetrahydrids-(1.4.9.10) (?) (Anthradichinon-(1.4; 9.10)-diazid-(1) (?))** $C_{14}H_6O_3N_2$ (?), s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4) (s. o.) durch Versetzen seiner Lösung mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 161954; *C.* **1905** II, 184). — Rotbraune Krystalle (B. & Co., D. R. P. 161954). Beim Erwärmen mit 40%iger Natriumdisulfitlösung entsteht [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-hydrazin]-$N^\alpha.N^\beta$-disulfonsäure (Bd. XV, S. 623) (B. & Co., D. R. P. 163447; *C.* **1905** II, 1301).

3. Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Diazoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_4$.

Diazoderivate des 2.5-Dioxy-p-chinons bezw. 4.5-Dioxy-o-chinons $C_6H_4O_4 = OC\langle{CH=C(OH) \atop C(OH):CH}\rangle CO$ bezw. $HC\langle{C(OH)\cdot C(OH) \atop CO\text{———}CO}\rangle CH$ (Bd. VIII, S. 377).

Anhydro-[6-nitro-2.5-dioxy-p-chinon-diazohydroxyd-(3)] bezw. **Anhydro-[6-nitro-4.5-dioxy-o-chinon-diazohydroxyd-(3)]** bezw. **3-Diazid des 6-Nitro-cyclohexanpentons-(1.2.3.4.5)** $C_6HO_6N_3$, s. untenstehende Formeln.

B. Aus 6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) mit Natriumnitrit und Salzsäure oder mit mäßig verd. Salpetersäure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 501), auch mit Nitrosylschwefelsäure (HENLE, *A.* **350**, 360). — Gelbe Blättchen oder Nadeln mit 4 H_2O (aus Wasser mit rauchender Salzsäure unter Kühlung). F: 70°; zersetzt sich oberhalb 100°; verpufft bei raschem Erhitzen (H.). Leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Äther, Essigester, Eisessig, unlöslich in den sonstigen üblichen organischen Mitteln; zersetzt sich beim Erwärmen der Lösungen (H.). — $NaC_6O_6N_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser von 50°); explodiert heftig bei trocknem Erhitzen; ziemlich leicht löslich in Wasser, wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt (N., B.).

Anhydro-[2.5-dioxy-p-chinon-bis-diazohydroxyd-(3.6)] bezw. **Anhydro-[4.5-dioxy-o-chinon-bis-diazohydroxyd-(3.6)]** bezw. **1.4-Bis-diazid des Cyclohexanhexons (Trichinoyl-p-bis-diazid)** $C_6O_4N_4$, s. untenstehende Formeln. *B.* Entsteht neben Trichinoyl

Vgl. S. 426 bis 428.

(Bd. VII, S. 907) beim Eintragen von salzsaurem 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) in konz. Salpetersäure (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 1854); man trennt durch Extraktion des Trichinoyls mit gesättigter, 40—45° warmer Kochsalzlösung (HENLE, *A.* **350**, 335, 352). Man rührt in 200 ccm 80%ige Schwefelsäure bei —10 bis —12° 60 g Natriumnitrit in kleinen Portionen ein und trägt dann auf einmal 25 g fein gepulvertes 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol ein (H., *A.* **350**, 353). — Weißes Krystallpulver oder farblose Prismen (aus konz. Salpetersäure bei langsamer Fällung durch Wasser). Verpufft bei 128°; unlöslich in kaltem Wasser, organischen Mitteln und kalten verdünnten Säuren; löslich in warmen konzentrierten Mineralsäuren, am besten in Salpetersäure (H., *A.* **350** 353). — Färbt sich am Licht allmählich gelb; zersetzt sich bei andauerndem Kochen mit Wasser unter Kirschrotfärbung (H., *A.* **350**, 353). Bei der Einw. von Zinnchlorür und rauchender Salzsäure entsteht unter Stickstoffentwicklung 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (H., *A.* **350**, 354; vgl. N., SCH.). Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Stickstoff 3-Chlor-cyclopentantrion-(1.2.4) (Bd. VII, S. 852) (H., *A.* **350**, 361). Liefert bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak 3.6-Bis-triazeno-2.5-dioxy-chinon (Syst. No. 2235), bei der Einw. von Anilin 3.6-Bis-[ω-phenyl-triazeno]-2.5-dioxy-chinon (H., *A.* **350**, 356). Bei Zusatz von Natronlauge zu der Lösung in 40%iger Natriumdisulfitlösung scheidet sich das Tetranatriumsalz der 2.5-Dioxy-p-chinon-bis-diazosulfonsäure-(3.6) bezw. der Trichinoyl-p-dihydrazon-N.N'-disulfonsäure (Bd. VII, S. 908) ab (H., *A.* **350**, 355). Reagiert in sodaalkalischer Lösung mit β-Naphthol unter Farbstoffbildung (H., *A.* **350**, 356).

b) Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

Diazoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

1. ***Diazoderivate des 1.2-Dioxy-anthrachinons (Alizarins)*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 439).

1.2 - Dioxy - anthrachinon - diazohydroxyd (?) - (3)[1], „β-Diazoalizarin" $C_{14}H_8O_5N_2$(?), s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliches Versetzen einer gekühlten Lösung von 3-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon (Bd. XIV, S. 285) in konz. Schwefelsäure mit wäßr. Natriumnitritlösung und nachfolgende Verdünnung mit Alkohol (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 287). — Ziegelrotes Pulver, zersetzt sich bei 135°. Löslich in Natronlauge. Gibt beim Kochen mit Alkalien, Säuren oder Alkohol Alizarin.

1.2 - Dioxy - anthrachinon - diazoniumsulfat - (4), „α-Diazoalizarinsulfat" $C_{14}H_8O_8N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliches Versetzen einer gekühlten Lösung von 4-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon (Bd. XIV, S. 286) in konz. Schwefelsäure mit wäßr. Natriumnitritlösung (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 284). — Gelbbraune Nädelchen. Schmilzt bei ca. 140° unter Schäumen und Dunkelfärbung. Durch Kochen mit verd. Säuren entsteht Purpurin. Mit kalten Alkalien erhält man Alizarin.

2. ***Diazoderivat des 1.3-Dioxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$ (Bd. VIII, S. 448).

Anhydro-[1.3-dioxy-anthrachinon-diazohydroxyd-(2)], 2-Diazo-purpuroxanthin bezw. 2-Diazid des 3-Oxy-1.2.9.10-tetraoxo-anthracen-tetrahydrids-(1.2.9.10) (3-Oxy-anthradichinon-(1.2; 9.10)-diazid-(2)) $C_{14}H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer alkoh. Lösung von 2-Amino-purpuroxanthin (Bd. XIV, S. 287) rauchende Salzsäure, dann in der Kälte Amylnitrit (BÖCK, *M.* **26**, 582). — Goldgelbe Kryställchen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 100°; verpufft bei raschem Erhitzen. Sehr wenig löslich in Wasser; sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelber Farbe, läßt sich aus Essigester unzersetzt umkrystallisieren. Löslich mit roter Farbe in Alkali, zersetzt sich in dieser Lösung unter Gasentwicklung. Mit alkal. Zinnchlorürlösung entsteht Purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 448).

[1]) Vielleicht ist diese Verbindung als ein Anhydro-[1.2-dioxy-anthrachinon-diazohydroxyd-(3)] $C_{14}H_6O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH){<}{}^{O}_{N}{>}N$ aufzufassen. Redaktion dieses Handbuches.

Vgl. S. 426 bis 428.

G. Diazo-carbonsäuren.

1. Diazoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Diazoderivate einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-8}O_2$.

Benzoesäure - diazoniumhydroxyd - (2), Benzoesäure - o - diazoniumhydroxyd $C_7H_6O_3N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$, bezw. seine Salze $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot Ac$. *B.* Die wäßr. Lösungen der Salze des Benzoesäure-diazoniumhydroxyds-(2) erhält man durch Diazotieren von Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) in verd. Mineralsäuren mit Natriumnitritlösung unter Kühlung (WACHTER, *B.* **26**, 1744; WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755; HENDERSON, *Am.* **21**, 208; VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 138; F. M., *B.* **42**, 3050). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen.

Läßt man eine Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) in ammoniakalische Kupferoxydullösung einlaufen, so entsteht als Hauptprodukt Diphensäure (Bd. IX, S. 922), daneben geringe Mengen von Phenol, Salicylsäure, Benzoesäure und anderen Produkten; die Einw. von aus Kupfersulfat und unterphosphoriger Säure hergestelltem „Kupferwasserstoff" führt zu Benzoesäure (V., F. M., *A.* **320**, 138). Beim Kochen von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(2) mit Wasser entsteht Salicylsäure (Bd. X, S. 43) (GRIESS, *A.* **117**, 41; *B.* **9**, 1654). Läßt man eine Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) unter Eiskühlung in Kupferchlorürlösung einlaufen, so entsteht 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334); analog liefert das Bromid mit Kupferbromürlösung 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) (GRAEBE, *A.* **276**, 54, 56). Benzoesäure-diazoniumsalze liefern mit Jodwasserstoffsäure 2-Jod-benzoesäure (Bd. IX, S. 363) (GRIESS, *B.* **4**, 521; v. RICHTER, *B.* **4**, 554; vgl. WACHTER, *B.* **26**, 1744). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) erhält man ein rotes, stickstoff- und schwefelhaltiges Produkt, das beim Erwärmen mit Natronlauge oder Sodalösung Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′) (Bd. X, S. 129) gibt (Höchster Farbw., D. R. P. 69073; *Frdl.* **3**, 903; vgl. FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 399). Bei der Einw. von Alkalipolysulfidlösung auf das Chlorid entsteht ein schwefelhaltiges Produkt, das beim Kochen in sodaalkalischer Lösung mit Eisenfeile oder Zinkstaub Thiosalicylsäure (Bd. X, S. 125) liefert (KALLE & Co., D. R. P. 205450; *C.* **1909** I, 600). Beim Erwärmen einer mit Soda neutralisierten Lösung von diazotierter Anthranilsäure mit Natriumsulfid und methylschwefelsaurem Natrium entsteht S-Methyl-thiosalicylsäure (Bd. X, S. 125) (Höchster Farbw., D. R. P. 203388; *C.* **1908** II, 1752). Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekühlte, mit Schwefeldioxyd gesättigte, schwefelsaure Lösung von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(2) wird Benzoesäure-sulfinsäure-(2) (Bd. XI, S. 21) erhalten (GATTERMANN, *B.* **32**, 1144; FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 398). HENDERSON, *Am.* **21**, 208 erhielt beim Eintragen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(2) in eine kalte gesättigte Schwefeldioxydlösung, in welcher Kupferpulver suspendiert war, Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(2.2′). Nach WIESINGER, *B.* **12**, 1349 entsteht beim Kochen von diazotierter Anthranilsäure mit alkoholischer schwefliger Säure Benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 369). Trägt man eine Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) in eine konzentrierte, schwach alkalische Natriumsulfitlösung ein, säuert die dabei erhaltene hellgelbe Lösung mit Essigsäure an, fügt in gelinder Wärme Zinkstaub bis zur Entfärbung hinzu und sättigt dann unter Kühlung mit Chlorwasserstoff, so erhält man das Hydrochlorid der 2-Hydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 624) neben wenig 2-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) (E. FISCHER, *B.* **13**, 680; vgl. ACREE, *Am.* **37**, 365). Beim Eintragen von Benzoesäure-diazoniumperbromid-(2) in konzentriertes, auf -5^0 abgekühltes Ammoniak entsteht 2-Azido-benzoesäure (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1337; vgl. GRIESS, *Z.* **1867**, 165).

Beim Erwärmen von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(2) mit wasserfreiem Methylalkohol auf dem Wasserbade entsteht neben geringen Mengen eines Nitrosalicylsäuremethylesters(?) Methyläthersalicylsäure-methylester (Bd. X, S. 71); beim Erwärmen des Sulfats mit Methylalkohol werden Methyläther-salicylsäure-methylester und Benzoesäuremethylester erhalten (WEIDA, *Am.* **19**, 552, 554; vgl. GRIESS, *B.* **21**, 979). Beim Erwärmen des Nitrats mit absol. Äthylalkohol auf dem Wasserbad wird Benzoesäureäthylester erhalten (REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 324; vgl. GRIESS, *B.* **21**, 980). Einw. von Alkohol auf Benzoesäure-diazoniumperbromid-(2) s. bei diesem, S. 545. Beim Erwärmen von 1 Tl. festem Benzoesäure-diazoniumsulfat-(2) mit 2—3 Tln. Phenol auf dem Wasserbad entstehen 2-Phenoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 65), 4′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 340) und das Lacton der 2′-Oxy-diphenylcarbonsäure-(2) (Syst. No. 2467) (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 308; 317, 323; vgl. GRIESS, *B.* **21**, 981). Vermischt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(2) mit einer möglichst konzentrierten schwach alkalischen Lösung von 4-Nitro-phenol

Vgl. S. 426 bis 428.

und säuert mit Essigsäure an, so scheidet sich Benzoesäure-[diazo-(4-nitro-phenyl)-äther]-(2) (S. 546) aus (GRIESS, *B.* **17**, 340; vgl. DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1537, 1538). Beim Eintragen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) in eine gut gekühlte Lösung von Natriumthiophenolat entsteht Benzoesäure-[diazothiophenyläther]-(2) (S. 546) (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* **263**, 3); beim Eintragen der Lösung des Chlorids in eine Natriumthiophenolatlösung, die überschüssige Natronlauge enthält und auf 50° erwärmt ist, wird S-Phenyl-thiosalicylsäure (Bd. X, S. 126) erhalten (GRAE., SCHU.; vgl. ZIEGLER, *B.* **23**, 2471). Einwirkung von Kaliumkupfercyanür auf Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2): SANDMEYER, *B.* **18**, 1499. Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) und Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) in Alkohol entsteht Mesoxalsäure-äthylester-nitril-[2-carboxy-phenylhydrazon] ([2-Carboxy-benzolazo]-cyanessigsäureäthylester; Bd. XV, S. 627) (KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **49**, 349). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) und äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in sodaalkalischer Lösung bildet sich der (nicht näher beschriebene) Ester $C_2H_5\cdot O\cdot CS\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$, der mit Methyljodid und alkoh. Kali bei 90—100° S-Methyl-thiosalicylsäure-methylester (Bd. X, S. 130) gibt (Höchster Farbw., D. R. P. 211679; *C.* **1909** II, 320). Beim Eintragen einer konz. Lösung des Chlorids in ein mit wenig Wasser angerührtes, 70° warmes Gemisch von Kupferrhodanid und Kaliumrhodanid wird 2-Rhodan-benzoesäure (Bd. X, S. 128) gebildet (FRIEDLÄNDER, *B.* **39**, 1062; *A.* **351**, 399). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) und Thioglykolsäure (Bd. III, S. 244) entsteht Benzoesäure-diazothioglykolsäure-(2) (S. 546) (FR., *A.* **351**, 402). Durch Kupplung von diazotierter Anthranilsäure mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht β-Oxo-α-[2-carboxy-phenylhydrazono]-buttersäure-äthylester ([2-Carboxy-benzolazo]-acetessigsäure-äthylester, Bd. XV, S. 626) (BÜLOW, SCHAUB, *B.* **41**, 2365). Bei der Einw. von Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) auf Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht die Verbindung $C_6H_4\langle{N_2H(SO_2\cdot C_6H_5)\atop CO}\rangle O$ (Syst. No. 4547) (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 316; H., GLOGAUER, *B.* **30**, 2554). Trägt man Benzoesäure-diazoniumsulfat-(2) unter Kühlung in eine Lösung von Anilin in Pyridin ein, so entsteht Diazoaminobenzolcarbonsäure-(2) (Syst. No. 2236) MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 271). Aus Dimethylanilin und Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) in alkoholisch-salzsaurer Lösung bildet sich 4'-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) (S. 329) (RUPP, LOOSE, *B.* **41**, 3906). Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) gibt mit 3-Benzalhydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629) in Pottaschelösung N-[2-Carboxy-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol (S. 232) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755; vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119).

Chlorid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + C_7H_4O_2N_2$. *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in der 10-fachen Gewichtsmenge Alkohol, fügt 1 Mol.-Gew. konz. Salzsäure und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Amylnitrit hinzu und fällt das Semichlorid nach Zusatz von Äther durch Einleiten von Chlorwasserstoff (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1535). Weiße Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. In festem Zustand und in Lösung ziemlich zersetzlich. — Tribromid, Perbromid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Man diazotiert das salpetersaure Salz der Anthranilsäure in Wasser mit salpetriger Säure und versetzt die erhaltene Lösung mit Bromwasser (v. RICHTER, *B.* **4**, 465). Man diazotiert eine auf —3° abgekühlte Lösung von 10 g Anthranilsäure in 15 ccm konz. Salzsäure + 50 ccm Wasser mit 5,18 g Natriumnitrit und fügt zu der klaren Flüssigkeit eine gekühlte Lösung von 17,3 g Kaliumbromid + 23,3 g Brom in 27 ccm Wasser (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1337). Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(2) durch Vermischen der wäßr. Lösung mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure (GRIESS, *A.* **135**, 121). Orangegelbe oder rote Krystalle. Liefert beim Erwärmen mit Alkohol 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) bezw. ihren Äthylester (v. RICHTER, *B.* **4**, 465; vgl. GRIESS, *A.* **135**, 121; HAND, *A.* **234**, 152). — Dichloridjodid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl_2I$. *B.* Durch Versetzen einer durch Diazotieren von Anthranilsäure in salzsaurer Lösung erhaltenen Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) mit Chlorjod-Salzsäure bei 0° (FROEHLICH, D. R. P. 87970; *Frdl.* **4**, 1102). Bräunlichgelbe Blätter. Schmilzt bei 108—109° unter Zersetzung und schwacher Verpuffung. — Sulfat. *B.* Man versetzt Anthranilsäure mit konz. Schwefelsäure und dann in der Kältemischung mit Alkohol und behandelt mit nitrosen Gasen (WEIDA, *Am.* **19**, 554). Man löst Anthranilsäure in möglichst wenig Alkohol, fügt allmählich etwas mehr als 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure hinzu, kühlt in einer Kältemischung ab und läßt 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in konzentrierter wäßriger Lösung einfließen; alsdann filtriert man vom ausgeschiedenen Natriumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit Äther (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 317). Krystalle. — Nitrate: $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2 + C_7H_4O_2N_2$. *B.* Entsteht aus dem Nitrat $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$ (S. 546) durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Fällen mit Alkohol und Äther (GRIESS, *B.* **9**, 1654). Durch Einleiten von salpetriger Säure (aus Arsentrioxyd und konz. Salpetersäure) in eine kalte alkoholische Lösung von 2-Amino-benzoesäure (G., *A.* **117**, 39; *B.* **9**, 1654; HAND, *A.* **234**, 147). Weiße Prismen oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (G., *A.* **117**, 40; HA.). Verpufft, im Capillarrohr erhitzt, bei 95°;

Vgl. S. 426 bis 428.

explodiert durch Schlag (HA.). Zersetzt sich beim Liegen an der Luft (G., *A.* **117**, 41; HA.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure (G., *A.* **117**, 41; HA.). — $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Man behandelt ein breiartiges Gemisch von salpetersaurer Anthranilsäure mit Salpetersäure, die vorher mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, unter Eiskühlung mit einem Strome salpetriger Säure, bis Lösung eingetreten und die salpetrige Säure im Überschuß vorhanden ist; dann versetzt man mit starkem Alkohol und fügt Äther hinzu (GRIESS, *B.* **9**, 1653). Durch Einleiten nitroser Gase in die kaltgesättigte alkoholische Lösung des Sulfats der Anthranilsäure (HAND, *A.* **234**, 150). Entsteht durch Versetzen einer Lösung des Nitrats $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2 + C_7H_4O_2N_2$ (S. 545) in wenig absol. Alkohol mit konz. Salpetersäure und Fällen mit Äther (HA., *A.* **234**, 149). Fast farblose Tafeln oder Prismen. Färbt sich an der Luft dunkel (HA.). Explodiert heftig beim Erhitzen (GR.) oder durch Schlag (HA.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (GR.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salpetersäure, Stickstoff und Salicylsäure (GR.; HA.).

Anhydro-[benzoesäure-diazoniumhydroxyd-(2)], o-Diazobenzoesäure $C_7H_4O_2N_2 = C_6H_4{<}{}^{CO}_{N(:N)}{>}O$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2554; ŚWIĘTOSŁAWSKI, *B.* **43** [1910], 1493; HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 23. — *B.* Man behandelt die äußerst konzentrierte wäßrige Lösung des Benzoesäure-diazoniumchlorids-(2) $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl + C_7H_4O_2N_2$ (S. 545) mit Silberoxyd und vermischt die filtrierte Lösung mit Alkohol und Äther (HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **29**, 1536). — Weiße Nadeln (aus Alkohol + Äther). Explodiert schon beim Reiben sehr heftig; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (H., D.). — Zerfällt in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, vollständig beim Erwärmen, unter Bildung von Salicylsäure (H., D.).

Benzoesäure-[diazo-(4-nitro-phenyl)-äther]-(2) $C_{13}H_9O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1537, 1538. — *B.* Durch Versetzen einer kalten, möglichst konzentrierten, schwach alkalischen Lösung von 4-Nitro-phenol mit einer möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-diazoniumnitrat-(2) und Fällen der Lösung mit Essigsäure (GRIESS, *B.* **17**, 340). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). Explodiert heftig beim Erhitzen (GR.). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol (GR.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salicylsäure, 4-Nitro-phenol und Stickstoff (GR.).

Benzoesäure-diazothiophenyläther-(2) $C_{13}H_{10}O_2N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintropfen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(2) in eine gut gekühlte verdünnte Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiophenol (Bd. VI, S. 294) und 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd (GRAEBE, SCHULTESS, *A.* **263**, 3). — Gelber Niederschlag. Schmilzt bei 60° unter Explosion. Unverändert löslich in kalter verdünnter Natronlauge; beim Erwärmen der verdünnten alkalischen Lösung entsteht S-Phenyl-thiosalicylsäure (Bd. X, S. 126).

Benzoesäure-diazothioglykolsäure-(2) $C_9H_8O_4N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Man diazotiert Anthranilsäure in konz. Salzsäure mit Natriumnitrit und trägt die Lösung in eine gekühlte wäßrige Lösung von Thioglykolsäure ein (FRIEDLÄNDER, *A.* **351**, 402). — Goldgelbe Nadeln (aus Äther und Ligroin). Leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Nitrobenzol, schwer in Benzol, Ligroin und Chloroform; unverändert löslich in kalten Alkalien (FR.). — Geht durch Kochen mit Wasser (FR.; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 194040; *C.* **1908 I**, 1221), durch Erhitzen mit wasserfreien Lösungsmitteln wie Aceton, Essigester, Nitrobenzol (FR.), durch Verrühren mit Wasser unter Zusatz von Kupferpulver bei 20—25° (K. & Co., D. R. P. 201231; *C.* **1908 II**, 1070) oder durch Erwärmen in schwach sodaalkalischer Lösung (K. & Co., D. R. P. 201232; *C.* **1908 II**, 1070) in S-[2-Carboxy-phenyl]-thioglykolsäure (Bd. X, S. 129) über.

Benzoesäure-diazoniumhydroxyd-(3), Benzoesäure-m-diazoniumhydroxyd $C_7H_6O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot Ac$ bekannt). *B.* Die wäßr. Lösungen der Salze des Benzoesäure-diazoniumhydroxyds-(3) erhält man durch Diazotieren von 3-Amino-benzoesäure in verd. Mineralsäuren mit Natriumnitritlösung (SANDMEYER, *B.* **18**, 1496; RODER, *A.* **236**, 164). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen.

Über das Verhalten von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(3) gegen ammoniakalische Kupferoxydullösung vgl. VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 137. Beim Kochen von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) mit Wasser entsteht 3-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134) (GRIESS, *Z.* **1862**, 97; vgl. GR., *B.* **9**, 1655). Läßt man eine wäßrige Lösung des Nitrats mit Calciumcarbonat oder Bariumcarbonat längere Zeit in der Kälte stehen, so entstehen 4-Oxy-azobenzol-

Vgl. S. 426 bis 428.

dicarbonsäure-(2.3′) (S. 254), 3-Oxy-benzoesäure und eine braune amorphe Säure; bei Anwendung von Sodalösung entsteht neben geringen Mengen der braunen amorphen Säure 4.6- oder 2.6-Bis-[3-carboxy-benzolazo]-3-oxy-benzoesäure (S. 255) (Gr., *J. pr.* [2] **1**, 106, 107; vgl. Gr., *B.* **9**, 629). Beim Kochen von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) mit Halogenwasserstoffsäure entstehen die entsprechenden 3-Halogen-benzoesäuren; mit Jodwasserstoffsäure vollzieht sich die Umsetzung schon in der Kälte (Gr., *B.* **18**, 961). Leitet man in eine alkoh. Suspension von Benzoesäure-diazoniumchloroaurat-(3) Schwefelwasserstoff, so entstehen Benzoesäure, 3-Chlor-benzoesäure und Diphenyldisulfid-dicarbonsäure-(3.3′) (Bd. X, S. 148) (Gr., *J. pr.* [2] **1**, 102). Durch Eintragen von Kupferpulver in eine eisgekülte, mit Schwefeldioxyd gesättigte schwefelsaure Lösung von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) wird Benzoesäure-sulfinsäure-(3) (Bd. XI, S. 21) gebildet (Gattermann, *B.* **32**, 1145). Versetzt man mit Wasser angerührtes Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) mit einer kalten konzentrierten Lösung von 2 Tln. Kaliumsulfit, erwärmt gelinde und versetzt die Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so erhält man Benzoesäure-diazosulfonsäure-(3) (S. 234) (Gr., *B.* **9**, 1657). Durch Eintragen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(3) in eine gekühlte Lösung von 4 Mol.-Gew. Natriumsulfit und Hinzufügen von konz. Salzsäure wird 3-Hydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 628) erhalten (Roder, *A.* **236**, 164). Beim Erwärmen von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) mit konz. Schwefelsäure entsteht 3-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x) (Bd. XI, S. 413) (Gr., *Z.* **1864**, 538; *J.* **1864**, 351). Durch Eintragen von Benzoesäure-diazoniumperbromid-(3) in wäßr. Ammoniak wird 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) gebildet (Griess, *Z.* **1867**, 164; vgl. Bamberger, de Werra, *B.* **35**, 3719).

Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) und Nitromethan (Bd. I, S. 74) in schwach überschüssiger Kalilauge bildet sich 3-[Nitromethylen-hydrazino]-benzoesäure ([3-Carboxy-benzolazo]-nitromethan, Bd. XV, S. 629) (Griess, *B.* **18**, 961). Beim Kochen von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) mit Methylalkohol auf dem Wasserbade entsteht 3-Methoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 137) (Griess, *B.* **21**, 979; vgl. Weida, *Am.* **19**, 555). Beim Erwärmen des Sulfats mit Äthylalkohol auf dem Wasserbade entstehen Benzoesäure und 3-Äthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 138) (Gr., *B.* **21**, 979; vgl. Fittica, *B.* **11**, 1209; Remsen, Graham, *Am.* **11**, 325; W., *Am.* **19**, 556). Einw. von Alkohol auf Benzoesäure-diazoniumperbromid-(3) s. unten bei diesem. Beim vorsichtigen Verschmelzen von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(3) mit Phenol entsteht 3-Phenoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 138) (Gr., *B.* **21**, 980). Beim Versetzen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenol in überschüssiger Kalilauge entsteht 4′-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 230) (Gr., *B.* **14**, 2033). Über Einw. diazotierter 3-Amino-benzoesäure auf Zuckerarten in Gegenwart von Alkali vgl. Conrad, v. Motesiczky, D. R. P. 110767, 110903; *Frdl.* **5**, 653, 656; *C.* **1900 II**, 546, 609. Benzoesäure-diazoniumchlorid-(3) gibt mit einer heißen wäßrigen Kaliumcuprocyanid-Lösung Isophthalsäure-mononitril (Bd. IX, S. 835) (Sandmeyer, *B.* **18**, 1496, 1498). Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) und Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Kalilauge bildet sich Mesoxalsäure-[3-carboxy-phenylhydrazon] ([3-Carboxy-benzolazo]-malonsäure, Bd. XV, S. 630) (Griess, *B.* **18**, 962). Ähnlich verläuft die Reaktion mit Acetessigester und Kalilauge (Griess, *B.* **18**, 962). Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) und Anilin entsteht Diazoaminobenzol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2236) (Sarauw, *B.* **15**, 43); mit Dimethylanilin entsteht 4′-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 329) (Griess, *B.* **10**, 527). Trägt man eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(3) unter Kühlung in eine essigsaure Lösung von Phenylhydrazin ein, so bildet sich 3-Phenyl-1-[3-carboxy-phenyl]-tetrazen-(1) (Syst. No. 2250) neben anderen Produkten (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2746, 2747, 2753). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(3) und 3-Benzal-hydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 629) in Pottaschelösung entsteht N.N′-Bis-[3-carboxy-phenyl]-formazylbenzol (S. 232) (Wedekind, Stauwe, *B.* **31**, 1755; vgl. v. Pechmann, *B.* **28**, 876; Lapworth, *Soc.* **83**, 1119).

Chlorid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) durch Amylnitrit in schwach saurer alkoholischer Lösung; man fällt mit Äther (Euler, *A.* **325**, 302). Gelblichweiße Krystalle. Schmilzt, vorsichtig erhitzt, bei 149° bis 150°. Zersetzungsgeschwindigkeit: Euler. — Tribromid, Perbromid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) durch Vermischen der wäßr. Lösung mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure (Griess, *A.* **135**, 121). Gelbe Prismen. Wird durch Erhitzen für sich oder durch siedenden Alkohol unter Bildung von Brom, Stickstoff und 3-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 349) zersetzt (Gr.; Hand, *A.* **234**, 153). — Sulfate: $2(HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2)_2SO_4 + C_7H_4O_2N_2$. *B.* Aus dem Sulfat $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$ (s. u.) durch sechsmaliges Auflösen in möglichst wenig Wasser und Fällen mit Äther-Alkohol (Griess, *B.* **9**, 1655). Nadeln. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Schwefelsäure, Stickstoff und 3-Oxy-benzoesäure. — $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben dem Nitrat (S. 548) durch Sättigen eines Gemenges aus schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure und verd. Schwefelsäure mit nitrosen Gasen; man filtriert von dem schwer löslichen Nitrat ab und vermischt das Filtrat mit Alkohol und Äther (Griess, *B.* **9**, 1655; vgl. Weida, *Am.* **19**, 555). Man löst

Vgl. S. 426 bis 428.

das Nitrat in möglichst wenig kalter verdünnter Schwefelsäure (gleiche Teile konz. Schwefelsäure und Wasser) und versetzt die Lösung aufeinanderfolgend mit Alkohol und Äther (GRIESS, *Z.* **1864**, 538 Anm.; *J.* **1864**, 351; *B.* **18**, 960 Anm.). Weiße Blättchen. Färbt sich bald gelb (W.). Äußerst leicht löslich in Wasser (GR., *B.* **9**, 1655). Zerfällt beim Erhitzen für sich unter heftiger Gasentwicklung in Schwefelsäure, 3-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x) (Bd. XI, S. 413) und eine in Wasser unlösliche, sehr beständige, nicht näher beschriebene Säure $C_{14}H_{10}O_8S$ (GR., *Z.* **1864**, 539; *J.* **1864**, 351). — Nitrat $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in eine konzentrierte Lösung von 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) in kalter wäßriger oder alkoholischer Salpetersäure (GRIESS, *A.* **120**, 126). Durch Einleiten nitroser Gase in die kalte alkoholische Lösung von schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure (HAND, *A.* **234**, 152). Weiße Prismen. Explodiert heftig beim Erhitzen; schwer löslich in kaltem Wasser (GR., *A.* **120**, 126). — Chloroaurat $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + AuCl_3$ (GRIESS, *J. pr.* [2] **1**, 102 Anm.). — Chloroplatinat $2HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Durch Versetzen einer wäßr. Lösung des Nitrats mit Platinchlorid (GR., *A.* **120**, 126). Gelbe Prismen.

Benzoesäure - äthylester - diazoniumhydroxyd - (3) $C_9H_{10}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Eine Lösung des Benzoesäure-äthylester-diazoniumchlorids-(3) erhält man durch Diazotieren von 3-Amino-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 389) in Salzsäure mit Natriumnitritlösung (VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 137). Das Nitrat entsteht bei der Einw. von nitrosen Gasen auf salpetersauren 3-Amino-benzoesäure-äthylester (GRIESS, *A.* **120**, 127). — Beim Eintragen von Benzoesäure-äthylester-diazoniumchlorid-(3) in ammoniakalische Kupferoxydullösung entsteht Azobenzol-dicarbonsäure-(3.3')-diäthylester (S. 233) (V., F. M., *A.* **320**, 137). Beim Kochen von Benzoesäure-äthylester-diazoniumnitrat-(3) mit Wasser entsteht 3-Oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 139) (GR., *Z.* **1864**, 538; *J.* **1864**, 351). Durch Behandlung von Benzoesäure-äthylester-diazoniumchlorid-(3) mit Kaliumcuprocyanid nach der SANDMEYERschen Methode läßt sich Isophthalsäure-äthylester-nitril (Bd. IX, S. 835) erhalten (MÜLLER, *B.* **19**, 1494). — Chloroaurat $C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + AuCl_3$. *B.* Durch Versetzen der wäßr. Lösung des Nitrats mit Goldchlorid (GR., *A.* **120**, 127). Goldgelbe Prismen (aus Alkohol).

Benzamid-diazoniumhydroxyd-(3) $C_7H_7O_2N_3 = H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Nitrat $H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf eine Lösung von 3-Amino-benzamid (Bd. XIV, S. 390) in Äther-Alkohol (GRIESS, *A.* **120**, 127). Weiße Nadeln. Geht beim Kochen mit Wasser in 3-Oxy-benzamid (Bd. X, S. 140) über (GR., *Z.* **1866**, 1). — Chloroplatinat $2H_2N\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (GR., *A.* **120**, 127).

Benzonitril-diazoniumhydroxyd-(3) $C_7H_5ON_3 = NC\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* s. bei dem Nitrat. — Beim Kochen von Benzonitril-diazoniumsulfat-(3) mit Wasser entsteht 3-Oxy-benzonitril (Bd. X, S. 141) (GRIESS, *B.* **8**, 859). Durch Behandeln der wäßr. Lösung des Nitrats mit Jodwasserstoffsäure wird 3-Jod-benzonitril (Bd. IX, S. 366) erhalten (GR., *B.* **2**, 370). Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf das Perbromid entsteht 3-Azido-benzonitril (Bd. IX, S. 418) (GR., *B.* **2**, 370). — Tribromid, Perbromid $NC\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Durch Versetzen der wäßr. Lösung des Nitrats mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure (GR., *B.* **2**, 370). Gelbrote undeutliche Prismen. — Nitrat $NC\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 3-Amino-benzonitril (Bd. XIV, S. 391) in Gegenwart von viel überschüssiger Salpetersäure (GR., *B.* **2**, 370). Explosive Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroaurat. Blättchen (GR., *B.* **2**, 370). — Chloroplatinat. *B.* Durch Zusatz von Platinchlorid zur wäßr. Lösung des Nitrats (GR., *B.* **2**, 370). Rotgelbe Nadeln.

Benzoesäure-diazosulfonsäure-(3) $C_7H_6O_5N_2S = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 234.

2.4.6 - Tribrom - benzoesäure - diazoniumnitrat - (3) $C_7H_2O_5N_3Br_3 = HO_2C\cdot C_6HBr_3\cdot N(:N)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 413) in kleinen Portionen in rauchende Salpetersäure, Aufkochen der Lösung und Fällen mit Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* **139**, 8). — Nadelförmige Krystalle. Explodiert beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salpetersäure.

5-Azido-benzoesäure-diazoniumhydroxyd-(3), 5-Triazo-benzoesäure-diazoniumhydroxyd-(3) $C_7H_5O_3N_5 = HO_2C\cdot C_6H_3(N_3)\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen $HO_2C\cdot C_6H_3(N_3)\cdot N(:N)\cdot Ac$ bekannt). *B.* s. bei dem Nitrat. — Beim Auflösen von 5-Azido-benzoesäure-diazoniumperbromid-(3) in wäßr. Ammoniak wird 3.5-Diazido-benzoesäure (Bd. IX, S. 419) gebildet (GRIESS, *B.* **21**, 1564). Beim Vermischen der Lösung von 5-Azido-benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) mit Anilin entsteht 5-Azido-diazoaminobenzol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2236) (GR.). — Tribromid, Perbromid $HO_2C\cdot C_6H_3(N_3)\cdot N_2\cdot Br_3$. *B.* Durch Zusatz eines Gemisches von Brom und Bromwasserstoffsäure zu einer konzentrierten wäßrigen Lösung

Vgl. S. 426 bis 428.

des Nitrats (GR., *B.* **21**, 1563). Gelbe Krystalle. — Nitrat $HO_2C \cdot C_6H_3(N_3) \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Durch Behandeln einer kalten höchst konzentrierten wäßrigen Lösung von 5-Azido-3-amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) mit salpetriger Säure (GR., *B.* **21**, 1563). Weiße, schwer lösliche Prismen. — $2\,HO_2C \cdot C_6H_3(N_3) \cdot N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser.

Benzoesäure - diazoniumhydroxyd - (4), Benzoesäure - p - diazoniumhydroxyd $C_7H_6O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot Ac$ bekannt). *B.* Die wäßr. Lösungen der Salze des Benzoesäure-diazoniumhydroxyds-(4) erhält man durch Diazotieren von 4-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) in verd. Mineralsäuren mit Natriumnitrit oder Kaliumnitrit (E. FISCHER, *A.* **212**, 337; SANDMEYER, *B.* **18**, 1496; WILLGERODT, *B.* **27**, 2331; H. MEYER, *M.* **22**, 780; VORLÄNDER, F. MEYER, *A.* **320**, 135; WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 424). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen.

Beim Eintragen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) in ammoniakalische Kupferoxydullösung entsteht Azobenzol-dicarbonsäure-(4.4′) (S. 236) (V., F. M., *A.* **320**, 135). Beim Kochen von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) mit Wasser wird 4-Oxybenzoesäure gebildet (MARSHALL, *B.* **28**, 338). Einfluß des Lichtes auf die Geschwindigkeit der Zersetzung des Chlorids in wäßr. Lösung: RUFF, STEIN, *B.* **34**, 1675. Zersetzung des Benzoesäurediazoniumnitrats-(4) durch Erwärmen mit Wasser s. bei dem Nitrat. Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf die Salze des Benzoesäure-diazoniumhydroxyds-(4) entsteht 4-Jod-benzoesäure (Bd. IX, S. 366) (WI., *B.* **27**, 2331; H. MEYER, *M.* **22**, 780; MA., *B.* **28**, 338). Trägt man eine Lösung des Chlorids in eine kalte gesättigte Lösung von neutralem Natriumsulfit ein, fügt, sobald die anfangs rotgelbe Farbe des Gemisches in Hellgelb übergegangen ist, Essigsäure bis zur sauren Reaktion und Zinkstaub hinzu, erwärmt ganz gelinde, bis die Lösung farblos geworden ist, filtriert und leitet dann in das gut gekühlte Filtrat Chlorwasserstoff ein, so erhält man das Hydrochlorid der 4-Hydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 631) (E. FISCHER, *A.* **212**, 337). Beim Eintragen von Benzoesäure-diazoniumperbromid-(4) in Ammoniak entsteht 4-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) (GRIESS, *Z.* **1867**, 164; BAMBERGER, DE WERRA, *B.* **35**, 3718). Beim Kochen des Sulfats oder Nitrats mit Methylalkohol entsteht Anissäure (Bd. X, S. 154) (GRIESS, *B.* **21**, 979; REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 327; vgl. WEIDA, *Am.* **19**, 557, 558). Beim Kochen des Sulfats mit absol. Äthylalkohol entstehen Benzoesäure und 4-Äthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 156) (GRIESS, *B.* **21**, 980). Nach REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 327 wird beim Erwärmen des Nitrats mit absol. Alkohol auf dem Wasserbade als Hauptprodukt 4-Äthoxy-benzoesäure, neben nur geringen Mengen Benzoesäureäthylester erhalten. Einw. von Alkohol auf das Perbromid s. bei diesem. Beim Erwärmen des Nitrats mit Propylalkohol auf dem Wasserbade wird hauptsächlich 4-Propyloxy-benzoesäure (Bd. X, S. 156) gebildet (REM., GRA., *Am.* **11**, 328). Bei vorsichtigem Verschmelzen von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(4) mit Phenol entsteht 4-Phenoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 157) (GRIESS, *B.* **21**, 978, 980). Beim Eintragen von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von Thiophenol in überschüssiger Natronlauge entsteht Diphenylsulfid-carbonsäure-(4) (Bd. X, S. 185) (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 424). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) und 2 Mol.-Gew. Acetoxim (Bd. I, S. 649) in alkal. Lösung entsteht die Verbindung $C_{13}H_{18}O_4N_4$ (S. 550) (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *B.* **39**, 879; vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BR., FR., MAI, *A.* **353**, 238). Durch Eingießen der Lösung des Chlorids in heiße wäßrige Kaliumcuprocyanid-Lösung wird Terephthalsäure-mononitril (Bd. IX, S. 845) gebildet (SANDMEYER, *B.* **18**, 1496; vgl. KATTWINKEL, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2425; **37**, 3221). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) und Malonsäuredimethylester in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Mesoxalsäure-dimethylester-[4-carboxy-phenylhydrazon] ([4-Carboxy-benzolazo]-malonsäure-dimethylester, Bd. XV, S. 632) (BÜLOW, GANGHOFER, *B.* **37**, 4175). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) und Thioglykolsäure in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Benzoesäurediazothioglykolsäure-(4) (S. 550) (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 279). Das Chlorid liefert mit Benzolsulfinsäure Benzoesäure-diazophenylsulfon-(4) (S. 237) (HANTZSCH, SINGER, *B.* **30**, 315). Durch Kupplung von diazotierter 4-Amino-benzoesäure mit Dimethylanilin entsteht 4′-Dimethylamino-azobenzol-carbonsäure-(4) (S. 329) (HANTZSCH, *B.* **41**, 1194). Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von Benzoesäure-diazoniumnitrat-(4) und 3-Amino-benzoesäure entsteht Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.4′) (Syst. No. 2236) (GRIESS, *Z.* **1864**, 462). Trägt man eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) in eine essigsaure Lösung von Phenylhydrazin ein, so bildet sich 3-Phenyl-1-[4-carboxy-phenyl]-tetrazen-(1) (Syst. No. 2250) neben anderen Produkten (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2746, 2747, 2753). Aus Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) und 3-Benzalhydrazinobenzoesäure (Bd. XV, S. 629) in Pottaschelösung bildet sich N-[3-Carboxy-phenyl]-N′-[4-carboxy-phenyl]-formazylbenzol (S. 236) (WEDEKIND, STAUWE, *B.* **31**, 1755; vgl. v. PECHMANN, *B.* **28**, 876; LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1119).

Vgl. S. 426 bis 428.

Chlorid $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Aus dem Hydrochlorid der 4-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) durch Amylnitrit in schwach saurer alkoholischer Lösung (EULER, *A.* **325**, 302). Durch Einw. von Chlor auf in Chloroform suspendiertes Benzoesäure-⟨4 azo 1⟩-[N-phenyl-naphthylamin-(2)] (S. 377) (MARSHALL, *B.* **28**, 338). Weiße Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (MA.). Leicht löslich in Wasser (MA.). Zersetzungsgeschwindigkeit: EULER. — Tribromid, Perbromid. *B.* Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(4) durch Vermischen der wäßr. Lösung mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure (GRIESS, *A.* **135**, 121; *Z.* **1867**, 164). Liefert beim Kochen mit Alkohol 4-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 351). — Sulfat. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in ein stark gekühltes Gemisch von 4-Amino-benzoesäure und Schwefelsäure; man fällt durch Äther-Alkohol (WEIDA, *Am.* **19**, 558). — Nitrat $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in ein Gemisch von 4-Amino-benzoesäure und Salpetersäure unter starker Kühlung (WEIDA, *Am.* **19**, 556; vgl. GRIESS, *Z.* **1864**, 462 Anm. 2; *J.* **1864**, 353; REMSEN, GRAHAM, *Am.* **11**, 326). Weiße Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich nicht bei längerem Stehen an der Luft (RE., GRA.). Explodiert beim Erhitzen (RE., GRA.; W.). Leicht löslich in Wasser (W.). Gibt beim Erwärmen mit Wasser 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 181) und geringe Mengen 4-Oxy-benzoesäure, beim Erwärmen mit Toluol auf dem Wasserbade 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (RE., GRA., *Am.* **11**, 329).

Verbindung $C_{13}H_{18}O_4N_4$. Zur Frage der Konstitution vgl. BAMBERGER, *B.* **32**, 1546; BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, *A.* **353**, 238. — *B.* Durch Eintragen der Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) in eine alkal. Lösung von 2 Mol.-Gew. Acetoxim (Bd. I, S. 649) (B., F., M., *B.* **39**, 879). — Weißgelbes Pulver (aus Benzol durch Ligroin). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin, Äther (BR., F., M., *B.* **39**, 879). — $AgC_{13}H_{17}O_4N_4$. Verpufft heftig beim Erhitzen (BR., F., M., *B.* **39**, 879).

Benzamid-diazoniumnitrat-(4) $C_7H_6O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 4-Amino-benzamid in Äther-Alkohol (GRIESS, *Z.* **1866**, 1). — Liefert beim Kochen mit Wasser 4-Oxy-benzamid (Bd. X, S. 164).

Anhydro-[3-nitro-benzoesäure-diazoniumhydroxyd-(4)], m-Nitro-p-diazobenzoesäure $C_7H_3O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 23. — *B.* Beim Eintragen von 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 440) in kalten, mit salpetriger Säure gesättigten absol. Alkohol (SALKOWSKI, *A.* **173**, 63). — Hellgelbe Blättchen. Explodiert heftig beim Erhitzen oder durch Schlag (S.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (S.). Gibt beim Kochen mit Alkohol 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) (S.; vgl. GRIESS, *B.* **11**, 1734).

CO
O_2N · O
N:N—

Benzoesäure-diazophenylsulfon-(4) $C_{13}H_{10}O_4N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ s. S. 237.

Benzoesäure-diazothioglykolsäure-(4) $C_9H_8O_4N_2S = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von Benzoesäure-diazoniumchlorid-(4) in eine mit etwas Natriumacetat versetzte Lösung von Thioglykolsäure (FRIEDLÄNDER, CHWALA, *M.* **28**, 279). — Gelbe Nadeln (aus Essigester, Äther oder Aceton). F: 153° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Essigester und Aceton, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Wasser; leicht löslich in Alkalien und Natriumacetat, fast unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Durch Kochen der mit Sodalösung neutralisierten Verbindung entsteht S-[4-Carboxy-phenyl]-thioglykolsäure (Bd. X, S. 186).

b) Diazoderivate einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-10}O_2$.

Zimtsäure-diazoniumhydroxyd-(2), Zimtsäure-o-diazoniumhydroxyd $C_9H_8O_3N_2 = HO_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen $HO_2C \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot Ac$ bekannt). *B.* s. bei den einzelnen Salzen. — Die Salze des Zimtsäure-diazoniumhydroxyds-(2) sind in kaltem Wasser schwer löslich und verhältnismäßig sehr beständig (E. FISCHER, *B.* **14**, 479; E. F., KUZEL, *A.* **221**, 273). Das Chlorid und das Nitrat lösen sich in Alkalien mit rötlichgelber Farbe; beim Kochen der alkal. Lösung erfolgt keine merkliche Stickstoffentwicklung (E. F.). — Beim Kochen der Salze mit Wasser (E. F.; E. F., K.) oder besser mit verd. Schwefelsäure (E. F., K.) entsteht o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288). Beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen die entsprechenden 2-Halogen-zimtsäuren (GABRIEL, *B.* **15**, 2295; GA., HERZBERG, *B.* **16**, 2037; GRIESS, *B.* **18**, 961). Aus Zimtsäure-

Vgl. S. 426 bis 428.

diazoniumchlorid-(2) und Natriumsulfit bildet sich Zimtsäure-diazosulfonsäure-(2) (S. 241) (E. F.; E. F., K.; vgl. E. F., TAFEL, *A.* **227**, 324). — Chlorid. *B.* Scheidet sich aus, wenn man 10 Tle. 2-Amino-zimtsäure (Bd. XIV, S. 517) in 9 Tln. Salzsäure (D: 1,19) und 70 Tln. Wasser in der Wärme löst und das abgekühlte Gemisch mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt (E. F., K., *A.* **221**, 272; vgl. E. F., *B.* **14**, 479). Gelbliches Krystallpulver (E. F., K.). — Nitrat $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 5 g 2-Amino-zimtsäure, 27,5 g Wasser und 7,5 g 20%iger Salzsäure allmählich mit der Lösung von 2,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser; die Lösung wird schnell filtriert und das Filtrat mit dem doppelten Volumen konz. Salpetersäure gefällt (GABRIEL, *B.* **15**, 2295; vgl. auch E. F.; E. F., K.). Krystallisiert unzersetzt aus lauwarmem Wasser in fast farblosen Prismen (E. F., K.).

Zimtsäure - diazoniumnitrat - (3), Zimtsäure - m - diazoniumnitrat $C_9H_7O_5N_3$ = $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man diazotiert 3-Amino-zimtsäure (Bd. XIV, S. 520) in verd. Salzsäure mit Kaliumnitrit und fügt zu der erhaltenen Lösung $^1/_3$ ihres Volumens konz. Salpetersäure (GABRIEL, *B.* **15**, 2296). — Farblose Nadeln. Explodiert heftig bei stärkerem Erhitzen oder durch Schlag (GA.). Leicht löslich in Wasser (GA.). — Beim Kochen der wäßr. Lösung entsteht m-Cumarsäure (Bd. X, S. 294) (GA.). Gibt beim Erwärmen mit Halogenwasserstoffsäuren die entsprechenden 3-Halogen-zimtsäuren (GA.; GA., HERZBERG, *B.* **16**, 2038).

Zimtsäure - diazoniumchlorid - (4), Zimtsäure - p - diazoniumchlorid $C_9H_7O_2N_2Cl$ = $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot Cl$. *B.* Durch Eintragen der Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 10 g Wasser in ein Gemisch aus 1 g 4-Amino-zimtsäure (Bd. XIV, S. 521) und 3 g 20%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* **15**, 2300). — Bräunliche Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser. Verpufft beim Überhitzen nur schwach (GA.). Mäßig löslich in kaltem Wasser (GA.). — Liefert beim Kochen mit Wasser p-Cumarsäure (Bd. X, S. 297) (GA.; v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1715). Beim Erwärmen mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen die entsprechenden 4-Halogen-zimtsäuren (GA.; GA., HERZBERG, *B.* **16**, 2037, 2039).

c) Diazoderivat einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-14}O_2$.

Naphthoesäure-(2)-diazoniumsulfat-(3) $C_{11}H_8O_6N_2S = HO_2C\cdot C_{10}H_6\cdot N(:N)\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus dem Sulfat der 3-Amino-naphthoesäure-(2) (Bd. XIV, S. 535), gelöst in absol. Alkohol, und wenig Amylnitrit unter Eiskühlung (MÖHLAU, *B.* **28**, 3099). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Erwärmen in absolut-alkoholischer Lösung mit Kupferpulver β-Naphthoesäure (Bd. IX, S. 656).

d) Diazoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Diazoderivat der Triphenylessigsäure $C_{20}H_{16}O_2 = HO_2C\cdot C(C_6H_5)_3$ (Bd. IX, S. 712).

Triphenylacetonitril-tris-diazoniumchlorid-(4.4′.4″), α-Cyan-triphenylmethan-tris-diazoniumchlorid-(4.4′.4″) (Diazoniumchlorid aus Hydrocyanpararosanilin) $C_{20}H_{12}N_7Cl_3 = NC\cdot C[C_6H_4\cdot N(:N)\cdot Cl]_3$. *B.* Scheidet sich bei anhaltendem Einleiten von nitrosen Gasen in die salzsaure alkoholische Lösung von 4.4′.4″-Triamino-triphenylessigsäure-nitril (Bd. XIV, S. 548) aus (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 275). — Farblose Nadeln. Enthält nach dem Trocknen im Vakuum noch $2H_2O$ (E. F., O. F.). Sehr explosibel; schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser (E. F., O. F.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und das (nicht näher beschriebene) Tris-[4-oxy-phenyl]-acetonitril (E. F., O. F.). Zersetzung durch siedenden Alkohol: E. F., O. F. Liefert beim Behandeln in wäßr. Lösung mit Kupferpulver Triphenylessigsäure-nitril (Bd. IX, S. 714) (E. F., JENNINGS, *B.* **26**, 2224).

2. Diazoderivat der 3-Methyl-triphenylessigsäure $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(CO_2H)(C_6H_5)_2$.

3-Methyl-triphenylacetonitril-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4′.4″), 3-Methyl-α-cyan-triphenylmethan-tris-diazoniumhydroxyd-(4.4′.4″) (Diazoniumhydroxyd aus Hydrocyanrosanilin) $C_{21}H_{17}O_3N_7 = HO\cdot(N:)N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CN)[C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH]_2$

Vgl. S. 426 bis 428.

(nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die wäßr. Lösung der Salze wird erhalten durch Diazotieren von 4.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylessigsäure-nitril (Bd. XIV, S. 550) in saurer Lösung (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* **194**, 280). — Beim Kochen des Sulfates mit Wasser entsteht 4.4'.4''-Trioxy-3-methyl-triphenylacetonitril (Bd. X, S. 534). — Chloroaurat $Cl\cdot N_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(CN)[C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl]_2 + 3AuCl_3$. *B.* Aus dem Chlorid durch Versetzen der wäßr. Lösung mit Goldchlorid (E. F., O. F.). Gelber flockiger Niederschlag.

2. Diazoderivate der Dicarbonsäuren.

a) Diazoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-18}O_4$.

Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-bis-diazonium-hydroxyd-(4.4') $C_{14}H_{10}O_6N_4$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen $[-C_6H_3(CO_2H)\cdot N(:N)\cdot Ac]_2$ bekannt).

HO_2C CO_2H
$HO\cdot(N:)N\cdot\langle_\rangle-\langle_\rangle\cdot N(:N)\cdot OH$

B. Das Sulfat wird erhalten, wenn man einen dicken wäßr. Brei des schwefelsauren Salzes der Benzidin-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. XIV, S. 568) herstellt, diesen Brei durch Einleiten nitroser Gase unter Kühlung vollständig in Lösung bringt und die Lösung durch starken Alkohol fällt (GRIESS, *B.* **21**, 982). Das Chlorid wird erhalten aus 5 g Benzidin-dicarbonsäure-(3.3'), gelöst in 20 ccm konz. Salzsäure + 80 ccm Wasser, durch Diazotieren mit 13 ccm einer $20^0/_0$igen Natriumnitritlösung bei 10—15° (BÜLOW, v. REDEN, *B.* **31**, 2576). — Beim Einfließenlassen der Lösung des Chlorids in eine siedende Kupferchlorürlösung entsteht 4.4'-Dichlor-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. IX, S. 927) (SCHULTZ, ROHDE, VICARI, *A.* **352**, 130). Beim Kochen des Sulfats mit $1^0/_0$iger Schwefelsäure entsteht unter Stickstoffentwicklung 4.4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. X, S. 566) (B., v. R.). Beim Behandeln des Perbromids (hergestellt durch Eintragen einer möglichst konzentrierten, kalten wäßrigen Lösung des Chlorids in eine Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure) mit überschüssigem Ammoniak wird 4.4'-Diazido-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. IX, S. 927) erhalten (B., v. R.). Durch sukzessive Behandlung des Chlorids mit Natriumsulfitlösung, überschüssiger Essigsäure und schließlich mit konz. Salzsäure läßt sich 4.4'-Dihydrazino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. XV, S. 635) erhalten (B., v. R.). Beim Kochen des Sulfats mit Alkohol entsteht Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. IX, S. 927) (GR.). Durch Zusammenbringen des Chlorids mit Acetessigester in Gegenwart von Natriumacetat entsteht [Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')]-4.4'-bis-azoacetessigsäureäthylester (Bd. XV, S. 636) (B., v. R.). Verwendung zur Herstellung von Disazofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 43524, 54662; *Frdl.* **2**, 400, 449. — Chlorid. Braungelbe Blättchen; leicht löslich in Wasser (B., v. R.). — Sulfat. Rötlichweiße Blättchen (GR.).

Inneres Salz des Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')-bis-diazoniumhydroxyds-(4.4'), **Tetrazodiphenyldicarbonsäure** $C_{14}H_6O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 23.

O·OC CO·O
$N:N\cdot\langle_\rangle-\langle_\rangle\cdot N:N$

— *B.* Aus dem Chlorid (s. o.) durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol + Äther (B., v. R., *B.* **31**, 2576). — Krystallisiert mit 4 Mol. Wasser. Hält sich, im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Wochen unverändert; ist gegen Schlag unempfindlich; verpufft bei langsamem Erhitzen ohne Knall. Löst man Tetrazodiphenyldicarbonsäure in $1^0/_0$iger Schwefelsäure und läßt die filtrierte Lösung in stark siedende $1^0/_0$ige Schwefelsäure eintropfen, so scheidet sich unter Stickstoffentwicklung 4.4'-Dioxy-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. X, S. 566) ab. Geht bei längerem Kochen mit absol. Alkohol in Diphenyl-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. IX, S. 927) über.

b) Diazoderivat einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-20}O_4$.

2.4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3)-bis-diazoniumnitrat-(x.x), **α-Truxillsäure-bis-diazoniumnitrat-(x.x)**, Bis-diazoniumnitrat aus „b-Diamino-α-truxillsäure" $C_{18}H_{14}O_{10}N_6 = (HO_2C)_2C_{16}H_{12}[N(:N)\cdot O\cdot NO_2]_2$. *B.* Entsteht durch Versetzen des Bis-hydrochlorids der x.x-Diamino-2.4-diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) („b-Diamino-α-truxillsäure", Bd. XIV, S. 574), gelöst in wenig Wasser, unter Eiskühlung mit Salpetersäure und dann mit Natriumnitrit (HOMANS, STELZNER, SUKOW, *B.* **24**, 2591). — Schwach gelblich gefärbte Nädelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Vgl. S. 426 bis 428.

H. Diazo-oxy-carbonsäuren.

1. Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$.

1. ***Diazoderivate der 2-Oxy-benzoesäure (Salicylsäure)*** $C_7H_6O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 43).

3-Diazo-salicylsäure[1]) bezw. **o-Chinon-diazid-(1)-carbonsäure-(3)** $C_7H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Diazotieren der 3-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 577) mit Natriumnitrit in Eisessig (ZAHN, *J. pr.* [2] **61**, 533). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 155° (Z.). — Wird durch heiße Lösungsmittel unter Stickstoffentwicklung zersetzt (Z.). 3-Diazo-salicylsäure wird durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in die unbeständige (nicht näher beschriebene) 3-Hydrazino-salicylsäure übergeführt, die sich durch Umsetzung mit Brenztraubensäure als Brenztraubensäure-[2-oxy-3-carboxy-phenylhydrazon] (Bd. XV, S. 636) charakterisieren läßt (Z.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 60494, 60500, 62133, 62134; *Frdl.* **3**, 610, 612, 614, 617, 620; Höchster Farbw., D. R. P. 158148; *C.* **1905** I, 706. Verwendung zur Herstellung photographischer Papiere: SCHÖN, D. R. P. 111416; *C.* **1900** II, 605.

CO_2H · O · N · N bezw. CO_2H :O [2]) :N_2

Salicylsäure-diazoniumhydroxyd-(5)[1]) $C_7H_6O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen $HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N_2\cdot Ac$ bekannt). — **Chlorid** $HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Aus 5-Diazo-salicylsäure $C_7H_4O_3N_2$ (s. u.) und Chlorwasserstoff in Alkohol (AUDEN, Dissert. [Tübingen 1897], S. 15). Fast farblose Nadeln. Krystallisiert in Prismen mit 1 H_2O (SCHMITT, *Z.* **1864**, 335; *J.* **1864**, 384). Zersetzt sich gegen 145°, explodiert gegen 155° (AU.). Verliert leicht Salzsäure, schon im Exsiccator über Ätznatron (AU.; vgl. auch SCHM.). Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 51504, 58271, 60494, 60500, 62133, 62134, 71442, 75293, 86314; *Frdl.* **2**, 325; **3**, 610, 612, 614, 617, 620, 631, 632; **4**, 795; CASSELLA & Co., D. R. P. 62655; *Frdl.* 4, 791; KALLE & Co., D. R. P. 116640; *C.* **1901** I, 152. — **Chloroplatinat** $2HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Aus dem Chlorid in salzsaurer Lösung durch Platinchlorid (SCHMITT, *Z.* **1864**, 336; *J.* **1864**, 385). Gelbe Prismen. Wird durch Wasser zersetzt. Liefert beim Erhitzen auf 200° 5-Chlor-salicylsäure (Bd. X, S. 102).

CO_2H · OH HO·(N:)N·

5-Diazo-salicylsäure[1]) bezw. **p-Chinon-diazid-(4)-carbonsäure-(2)** $C_7H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoh. Lösung des Hydrochlorids der 5-Amino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 579) (SCHMITT, *Z.* **1864**, 326, 330; *J.* **1864**, 384; vgl. GOLDBERG, *J. pr.* [2] **19**, 362). Verreibt man 25 g 5-Amino-salicylsäure mit 150 ccm Wasser und 200 ccm rauchender Salzsäure und diazotiert unter Kühlung mit 10,12 g Natriumnitrit, so fällt das Salicylsäure-diazoniumchlorid-(5) $C_7H_5O_3N_2Cl$ (s. o.) in gelben Nadeln aus; man löst es in konz. Sodalösung, behandelt mit Tierkohle und fällt durch Essigsäure die 5-Diazo-salicylsäure aus (AUDEN, *Chem. N.* **80**, 302; Dissertation [Tübingen 1897], S. 15). Entsteht in geringer Menge neben 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) durch Einleiten nitroser Gase (aus Salpetersäure und Stärke) in eine äther. Lösung von Salicylsäure (GOLDBERG, *J. pr.* [2] **19**, 365). — Gelbes Pulver, aus Wasser krystallisierbar; explodiert bei 155°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem; sehr wenig löslich in organischen Mitteln; leicht löslich in Sodalösung; wird aus der sodaalkalischen Lösung durch verd. Schwefelsäure zuerst gefällt, von überschüssiger Säure aber wieder gelöst (AU., Dissert. [Tübingen 1897],

CO_2H :O [2]) N_2:

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

S. 16). Löst sich bei vorsichtigem Erhitzen in mäßig konzentrierter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure; aus den Lösungen dieser Säuren krystallisieren beim Erkalten die entsprechenden Salicylsäurediazoniumsalze aus (SCHM.). — 5-Diazo-salicylsäure läßt sich durch Zinnchlorür und Salzsäure zu 5-Hydrazino-salicylsäure (Bd. XV, S. 636) reduzieren (AUDEN, Dissertation [Tübingen 1897], S. 17). Durch Kochen der 5-Diazo-salicylsäure mit Wasser oder besser einer wäßr. Lösung des entsprechenden Salicylsäurediazoniumsulfats wird Gentisinsäure (Bd. X, S. 384) erhalten (Go., *J. pr.* [2] **19**, 378, 379). 5-Diazo-salicylsäure liefert beim Erwärmen mit gesättigter wäßriger Jodwasserstoffsäure 5-Jod-salicylsäure (Bd. X, S. 112) (SCHM.; Go., *J. pr.* [2] **19**, 368). Beim Eintragen von 10 Tln. 5-Diazo-salicylsäure in eine Lösung von 15 Tln. Kaliumsulfit und 14 Tln. Kaliumcarbonat entsteht das Dikaliumsalz der Salicylsäure-diazosulfonsäure-(5) (S. 252) (AUDEN, Dissertation [Tübingen 1897], S. 16; *Chem. N.* **80**, 302). 5-Diazo-salicylsäure läßt sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren, zerfällt aber bei längerem Kochen mit diesem unter Bildung von Salicylsäure (SCHM.). Liefert beim Erhitzen mit Äthylmercaptan auf 170° Salicylsäure und Diäthyldisulfid (Bd. I, S. 347) (SCHMITT, MITTENZWEY, *J. pr.* [2] **18**, 193).

Salicylsäure-diazosulfonsäure-(5) $C_7H_6O_6N_2S = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 252.

2. ***Diazoderivat der 4-Oxy-benzoesäure*** $C_7H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 149).

Anhydro-[4-oxy-benzoesäure-diazohydroxyd-(3)] bezw. **o-Chinon-diazid-(2)-carbonsäure-(4)** $C_7H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Eintragen der wäßr. Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von 3 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-hydrochlorid (Bd. XIV, S. 593) in 150 ccm Wasser (DIEPOLDER, *B.* **29**, 1758). — Gelbe Nädelchen. Verpufft bei 116—121°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in Natronlauge mit grüner, in Sodalösung mit rotgelber Farbe.

CO_2H … N … $O—N$ bezw. CO_2H … $:N_2$ … O [1])

b) Diazoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_3$.

2-Methoxy-zimtsäure-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{10}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N(:N)\cdot Ac$ bekannt). *B.* s. bei dem Chlorid. — Beim Kochen der Salze mit Wasser entsteht 5-Oxy-2-methoxy-zimtsäure (Bd. X, S. 435) (SCHNELL, *B.* **17**, 1386). — Chlorid $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Durch allmähliches Versetzen eines Gemisches von 1 Tl. 5-Amino-2-methoxy-zimtsäure (Bd. XIV, S. 626) und 3 Tln. konz. Salzsäure mit einer Lösung von 0,5 Tln. Natriumnitrit in 10 Tln. Wasser (SCH., *B.* **17**, 1385). Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei etwa 102°. — Nitrat $HO_2C\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Chlorid durch Salpetersäure (SCH.). Gelbe Nadeln. Verpufft bei 151° bis 152°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, etwas löslich in warmem Wasser.

$O\cdot CH_3$ / $HO_2C\cdot CH:CH\cdot$ ⟨ ⟩ / $N(:N)\cdot OH$

c) Diazoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_3$.

3-Methoxy-α-phenyl-zimtsäure-diazoniumsulfat-(6) $C_{16}H_{14}O_7N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintropfen einer mit Natriumnitrit versetzten alkalischen Lösung von 6-Amino-3-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. XIV, S. 632) in gekühlte verdünnte Schwefelsäure und mehrstündiges Schütteln der Flüssigkeit (PSCHORR, SEYDEL, *B.* **34**, 4001). — Gelbliche Prismen (aus verd. Schwefelsäure). Verpufft bei 140—150°. Sehr beständig. Läßt sich durch Erhitzen der wäßr. Lösung zum Sieden und Zusatz von Natriumcarbonat bis zur alkal. Reaktion in 2-Methoxyphenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 365) überführen.

$O\cdot CH_3$ / $HO_2C\cdot C(C_6H_5):CH\cdot$ ⟨ ⟩ / $N(:N)\cdot O\cdot SO_3H$

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

2. Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Diazoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_4$.

4 - Oxy - 3 - methoxy - benzoesäure - diazoniumchlorid - (5), Vanillinsäure-diazoniumchlorid-(5) [1] $C_8H_7O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5-Amino-vanillinsäure (Bd. XIV, S. 635) in der 10-fachen Menge verd. Salzsäure und diazotiert bei 0° mit einer konz. Natriumnitritlösung (VOGL, *M.* **20**, 394). — Krystalle (aus konz. Salzsäure). Sehr wenig löslich in Wasser. Läßt sich durch Verkochen in 3-Methyläther-gallussäure (Bd. X, S. 480) überführen.

CO_2H; $CH_3 \cdot O \cdot$; $\cdot N(:N) \cdot Cl$; OH

b) Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. **Diazoderivat der 3.4-Dioxy-α-phenyl-zimtsäure** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 448).

Anhydro - [3 - oxy - 4 - methoxy - α - phenyl - zimtsäure - diazohydroxyd - (2)] bezw. 6 - Diazid der β-[4-Methoxy-5.6-dioxo-cyclohexadien-(1.3)-yl-(1)]-α-phenyl-acrylsäure $C_{16}H_{12}O_4N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-3-oxy-4-methoxy-α-phenyl-zimtsäure (Bd. XIV, S. 637) in schwefelsaurer Lösung (PSCHORR, VOGTHERR, *B.* **35**, 4413). — Rote Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). Zersetzt sich, langsam erwärmt, bei ca. 110°, rasch erhitzt, erst bei 150°. Geht durch Erwärmen mit verd. Natronlauge in 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 451) über.

$CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$; $\cdot N \gg N$; $\cdot O$; $O \cdot CH_3$ bezw. $CH:C(C_6H_5) \cdot CO_2H$; $:N_2$; $:O$; $O \cdot CH_3$ [2]

2. **Diazoderivat der 3.4-Dioxy-α-o-tolyl-zimtsäure** $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 449).

3.4-Dimethoxy-α-o-tolyl-zimtsäure-diazonium-chlorid-(2) $C_{18}H_{17}O_4N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-3.4-dimethoxy-α-o-tolyl-zimtsäure (Bd. XIV, S. 638) in verdünnter salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit (PSCHORR, *B.* **39**, 3109). — Gelbe Prismen (aus Alkohol durch Äther). Zersetzt sich bei 101—102°. Macht man die Lösung des Chlorids mit Soda alkalisch und erwärmt, so erhält man 5.6-Dimethoxy-1-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. X, S. 451).

$Cl \cdot (N:)N$; $O \cdot CH_3$; $HO_2C \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3):CH \cdot$; $\cdot O \cdot CH_3$

3. Diazoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Diazoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_5$.

Anhydro-[3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester-diazohydroxyd-(2)], Diazogallussäure-äthylester bezw. 1-Diazid des 5.6-Dioxy-p-chinon-carbonsäure-(2)-äthylesters bezw. 2-Diazid des 5.6-Dioxy-o-chinon-carbonsäure-(3)-äthylesters

$C_9H_8O_5N_2 =$ $CO_2 \cdot C_2H_5$; $\cdot N \gg N$; $HO \cdot$; $\cdot O$; OH bezw. $CO_2 \cdot C_2H_5$; $:N_2$; $O:$; $\cdot OH$; OH bezw. $CO_2 \cdot C_2H_5$; $:N_2$; $HO \cdot$; $:O$; OH [2]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Vanillinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 392.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

B. Aus Aminogallussäureäthylester (Bd. XIV, S. 639) durch Diazotieren in eiskalter salzsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung (POWER, SHEDDEN, *Soc.* **81**, 77). — Orangegelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Krystallisiert aus verd. Essigsäure in rötlichbraunen Nadeln mit $1 H_2O$. Schmilzt bei 182° unter plötzlicher Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser. Die gelbe Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelpurpurbraun. Beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 220° wird der Stickstoff völlig eliminiert unter Bildung von Gallussäureäthylester (Bd. X, S. 484).

b) Diazoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_5$.

2.6-Dinitro-5-oxy-isophthalsäure-dinitril-diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_2O_6N_6$, Formel I. Eine von NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1790, 1792 unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von FIERZ, BRÜTSCH, *Helv. chim. Acta* **4**, 377 als Dinitro-oxy-oxo-cyan-benzotriazin-dihydrid (Formel II, Syst. No. 3944) erkannt worden.

I. CN; O_2N·, ·NO_2; HO·, ·CN; N(:N)·OH   II. CN; O_2N·, ·NO_2; HO·, ·CO·NH; N═══N

c) Diazoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_5$.

Anhydro-[3-oxy-4-methoxy-α-(4-methoxy-phenyl)-zimtsäure-diazohydroxyd-(2)] bezw. 6-Diazid der β-[4-Methoxy-5.6-dioxo-cyclohexadien-(1.3)-yl-(1)]-α-[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure $C_{17}H_{14}O_5N_2$, s. nebenst. Formeln. *B.* Durch Diazotieren von 2-Amino-3-oxy-4-methoxy-α-[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. XIV, S. 643) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit unter Kühlung (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4408). — Scharlachrote Prismen (aus 50 Tln. Alkohol). Verpufft bei 145°. Schwer löslich. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Kalilauge auf dem Wasserbad 4-Oxy-3.6-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 531).

CH:C(C_6H_4·O·CH_3)·CO_2H; ·N≷N; ·O; O·CH_3 bezw. CH:C(C_6H_4·O·CH_3)·CO_2H; :N_2; :O; O·CH_3 [1]

4. Diazoderivate einer Oxy-carbonsäure mit 6 Sauerstoffatomen.

3.4-Dimethoxy-phthalsäure-diazoniumhydroxyd-(6), Hemipinsäure-diazoniumhydroxyd-(6) [2]) $C_{10}H_{10}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen $(HO_2C)_2C_6H(O·CH_3)_2·N(:N)·Ac$ bekannt). — Chlorid $(HO_2C)_2C_6H(O·CH_3)_2·N_2·Cl + H_2O$. *B.* Man versetzt die gekühlte Lösung des Dinatriumsalzes der 6-Amino-hemipinsäure (Bd. XIV, S. 644) mit der berechneten Menge Natriumnitrit und dann mit Salzsäure (GRÜNE, *B.* **19**, 2302). Aus 6-Diazo-hemipinsäure (s. u.) durch rauchende Salzsäure (G.). Farblose Nadeln. Zersetzt sich mit Wasser sofort in Salzsäure und 6-Diazo-hemipinsäure. — Sulfat. Prismen.

CO_2H; HO·(N:)N·, ·CO_2H; ·O·CH_3; O·CH_3

Anhydro-[3.4-dimethoxy-phthalsäure-diazoniumhydroxyd-(6)], 6-Diazo-hemipinsäure [2]) $C_{10}H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 23. — *B.* Aus Hemipinsäure-diazoniumchlorid-(6) (s. o.) durch Behandeln mit Wasser (GRÜNE, *B.* **19**, 2302). — Hellgelbes Krystallpulver. Explodiert durch Schlag oder durch Erhitzen auf 140—150°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien, Soda und in Säuren. — Zersetzt sich beim Kochen mit angesäuertem Wasser unter Stickstoffentwicklung. Beim Kochen mit Alkohol unter erhöhtem Druck entsteht Hemipinsäure (Bd. X, S. 543).

O CO; N:N·, ·CO_2H; ·O·CH_3; O·CH_3

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.
[2]) Bezifferung der vom Namen „Hemipinsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 543.

Vgl. S. 426 bis 428.

J. Diazo-sulfonsäuren.

(Verbindungen, die zugleich Diazo-Verbindungen und Sulfonsäuren sind.)

1. Diazoderivate der Monosulfonsäuren.

a) Diazoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Diazoderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 26).

2-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1), o-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4O_3N_2S = C_6H_4 \genfrac{<}{>}{0pt}{}{SO_2}{N(:N)} O$. *B.* Man löst 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 681) in Natronlauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzu und gießt alsdann in gekühlte überschüssige verdünnte Schwefelsäure ein (GERILOWSKI, *B.* **29**, 1076). Man leitet nitrose Gase bei höchstens 45° in eine alkoh. Suspension von 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (FRANKLIN, *Am.* **20**, 458). — Krystallmasse. Ist in reinem Zustande farblos (GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **28**, 2004). Verpufft schwach beim Erhitzen; ist in Wasser etwas löslicher als p-Diazobenzolsulfonsäure (S. 561) (G.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234) (KREIS, *A.* **286**, 386), beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure unter Druck 2-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 54) (BAHLMANN, *A.* **186**, 325), beim Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure 2-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 56) (BA., *A.* **181**, 203; vgl. BERNDSEN, LIMPRICHT, *A.* **177**, 101), bei der Zersetzung mit rauchender Jodwasserstoffsäure 2-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 64) (BA., *A.* **186**, 325; LANGMUIR, *B.* **28**, 95). Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht Anisol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 235) (F.), mit Äthylalkohol Phenetol-sulfonsäure-(2) (F.). Gibt mit wäßr. Kaliumcuprocyanidlösung Benzonitril-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 372) (K.).

Benzol-sulfonsäure-(1)-normaldiazohydroxyd-(2), Benzol-sulfonsäure-(1)-[syn-diazohydroxyd]-(2) $C_6H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (nur als Dikaliumsalz bekannt). — $K_2C_6H_4O_4N_2S + \frac{1}{2} H_2O$. *B.* Entsteht, wenn man o-Diazobenzolsulfonsäure, mit wenig Wasser überschichtet, gefrieren läßt, verd. Kalilauge bis zu erfolgter Auflösung hinzufügt und dann mitttels ganz konz. Kalilauge unter Kühlung fällt (GERILOWSKI, *B.* **29**, 1077). Gelblicher Niederschlag. Rötet sich an feuchter Luft rasch. Geht beim Kochen mit der Mutterlauge in anti-Salz (s. den folgenden Artikel) über.

SO_3H / $\cdot N$ ⁝ $HO \cdot N$

Benzol-sulfonsäure-(1)-isodiazohydroxyd-(2), Benzol-sulfonsäure-(1)-[anti-diazohydroxyd]-(2) $C_6H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (nur als Dikaliumsalz bekannt). — $K_2C_6H_4O_4N_2S + \frac{1}{2} H_2O$. *B.* Bei mehrmaligem Aufkochen des syn-Salzes (s. den vorangehenden Artikel) mit der Mutterlauge (G., *B.* **29**, 1077). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser + Alkohol).

SO_3H / $\cdot N$ ⁝ $N \cdot OH$

4-Chlor-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 683) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 212939; *C.* **1909** II, 1397.) — Schwer löslich.

O_2S—O / $\cdot N:N$ / Cl

5-Chlor-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 683) durch Diazotierung (PAAL, *B.* **34**, 2754). — Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Wird durch Kochen mit Alkohol kaum angegriffen. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° entsteht 3-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 54).

O_2S—O / $\cdot N:N$ / Cl·

4.5-Dichlor-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4.5-Dichlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 684) unter Zusatz von Soda zusammen mit Natriumnitrit in Wasser und gießt die Mischung bei 5—10° in verd. Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162635; *C.* **1905** II, 1142). — Farblos. In Wasser schwer löslich.

O_2S—O / $\cdot N:N$ / Cl· / Cl

Vgl. S. 426 bis 428.

5-Brom-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man suspendiert 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 684) in starkem Alkohol und leitet nitrose Gase (LIMPRICHT, *A.* **181**, 197) unter Kühlung (THOMAS, *A.* **186**, 130; BAHLMANN, *A.* **186**, 312) ein. Man löst 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) unter Zusatz von Soda in kochendem Wasser, kühlt durch Eis ab, fällt mit $10^0/_0$iger Salzsäure wieder aus und gibt $10^0/_0$ige Natriumnitritlösung zu (KREIS, *A.* **286**, 382). Man löst 5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) in verd. Ammoniak unter schwachem Erwärmen, vermischt mit einer Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit und gießt in überschüssige kalte verdünnte Schwefelsäure ein (GERILOWSKI, *B.* **33**, 2318). — Sechsseitige Täfelchen. Verpufft bei 149° (G.), sowie durch Schlag (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser (B.; G.), unlöslich in Äther (G.). Wird beim Erwärmen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt (B.). — Gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure unter Stickstoffentwicklung 2.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 59) (TH.; B.). Liefert mit Kaliumcuprocyanid (1 Mol.-Gew. Kupfercyanür und 6 Mol.-Gew. Kaliumcyanid) 4-Brom-benzonitril-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 379) (K.). Gibt mit äthylxanthogensaurem Alkali (Bd. III, S. 209) Äthylxanthogensäure-[4-brom-2-sulfo-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 238) (ARMSTRONG, NAPPER, *Chem. N.* **82**, 46).

5-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-normaldiazohydroxyd-(2), 5-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[syn-diazohydroxyd]-(2) $C_6H_5O_4N_2BrS$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Alkalisalze entstehen bei der Einw. von eiskalten Alkalien auf 5-Brom-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (GERILOWSKI, *B.* **33**, 2319). — Die Alkalisalze reagieren stark alkalisch und reagieren mit alkal. β-Naphthollösung unter Farbstoffbildung. — $Na_2C_6H_3O_4N_2BrS + H_2O$. Gelbe Kryställchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bei gewöhnlicher Temperatur haltbar. — $K_2C_6H_3O_4N_2BrS + 4H_2O$. Täfelchen.

5-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-isodiazohydroxyd-(2), 5-Brom-benzol-sulfonsäure-(1)-[anti-diazohydroxyd]-(2) $C_6H_5O_4N_2BrS$, s. nebenstehende Formel (nur in Salzform bekannt). *B.* Die Alkalisalze entstehen bei der Einw. von Alkalien auf 5-Brom-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) in der Wärme (G., *B.* **33**, 2319). — Die Alkalisalze reagieren nicht mit alkalischer β-Naphthollösung. — $K_2C_6H_3O_4N_2BrS + H_2O$. Grünlichgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3.5-Dibrom-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die wäßr. Lösung (LENZ, *A.* **181**, 38) oder in die alkoh. Suspension (LIMPRICHT, *A.* **181**, 201) der 3.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 684). — Krystalle. Etwas löslich in Wasser und Alkohol (LE.). Explodiert nicht durch Schlag, wohl aber beim Erhitzen auf dem Platinblech (LE.). — Mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht 2.3.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 61) (LE.). Beim Kochen mit absol. Alkohol wird 3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 60) gebildet (LI.).

3.4.5-Tribrom-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_3N_2Br_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die wäßrige oder alkoholische Lösung der 3.4.5-Tribrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 685) (LE., *A.* **181**, 44). — Prismen oder büschelförmig vereinigte Nadeln. In Alkohol und Wasser etwas löslich. Explodiert nicht durch Schlag, verpufft beim Erhitzen. — Gibt beim Eintragen in heiße konzentrierte Bromwasserstoffsäure 2.3.4.5-Tetrabrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 63).

3.4.5.6-Tetrabrom-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6O_3N_2Br_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung der 3.4.5.6-Tetrabrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 685) (SPIEGELBERG, *A.* **197**, 305). — Hellgelbe Nadeln. Färbt sich am Licht rot; verpufft nicht durch Schlag, wohl aber beim Erhitzen auf dem Platinblech (SP.). — Gibt beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure Pentabrombenzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 63) (HEINZELMANN, SPIEGELBERG, *A.* **197**, 307).

5-Jod-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 685) durch Diazotierung (BOYLE, *Soc.* **95**, 1701). — Weißlich. Gibt mit Kaliumjodid 2.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 65).

3.5-Dijod-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2I_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dijod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 685) durch Diazotieren (B., *Soc.* **95**, 1707, 1713). — Hellgelb. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in 3.5-Dijod-2-hydrazino-

Vgl. S. 426 bis 428.

benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 638) überführen. Gibt mit Kaliumjodid 2.3.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 66).

4-Nitro-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 685) in reichlicher Menge Wasser, dem ein wenig Natriumcarbonat zugesetzt ist, gießt die heiße Lösung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure, kühlt die Mischung gut und diazotiert mit Natriumnitrit (B., *Soc.* **95**, 1708). — Hellgelb. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in 4-Nitro-2-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 638) überführen (LIMPRICHT, *B.* **18**, 2194). Gibt mit Kaliumjodid 2-Jod-4-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) (B.).

O_2S—O · N:N · NO_2

5-Nitro-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine eisgekühlte Lösung des Natriumsalzes der 5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 686) mit der äquimolekularen Menge Natriumnitrit und gießt die Mischung in mit Eiswasser verdünnte Salzsäure (KALLE & Co., D. R. P. 126671, 133714; *C.* **1902** I, 84; II, 615). — Krystallinisch (K. & Co.). — Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Lackrot P (Höchster Farbw., D. R. P. 128456; *C.* **1902** I, 550; *Schultz, Tab.* No. 132). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner: KALLE & Co., D. R. P. 126671, 133714; BAYER & Co., D. R. P. 212973; *C.* **1909** II, 946; *Schultz Tab.* No. 133.

O_2S—O · N:N · O_2N

5-Chlor-4-nitro-2-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_5N_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst das Natriumsalz der 5-Chlor-4-nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 688) in Wasser, versetzt mit Salzsäure und dann mit Natriumnitrit (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132968; *C.* **1902** II, 315). — Schwer löslich. Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffs durch Kupplung mit β-Naphthol: B. A. S. F.

O_2S—O · N:N · Cl · NO_2

3-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1), m-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4O_3N_2S$ = $C_6H_4<\substack{SO_2\\N(:N)}>O$. *B.* Man leitet nitrose Gase in eine wäßr. Suspension von 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 688) unter Kühlung ein (BERNDSEN, *A.* **177**, 88). — Säulen (aus Wasser). Ist in reinem Zustande farblos (GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **28**, 2004). Sehr leicht löslich in Wasser (B.). Explodiert schon bei Berührung und beim Erhitzen (B.). — Zersetzt sich mit Wasser bei 60° unter stürmischer Stickstoffentwicklung (B.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 0° 3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 638) (LIMPRICHT, *B.* **21**, 3409). Liefert beim Eindampfen mit Salzsäure 3-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 54) (KIESELINSKY, *A.* **180**, 108), beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure 3-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 56) (B.). Beim Erhitzen mit Methylalkohol entstehen Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) und Anisol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 239); je höher dabei der Druck ist, um so mehr bildet sich von der Anisol-sulfonsäure-(3); analog verläuft die Reaktion mit Äthylalkohol (SHOBER, KIEFER, *Am.* **17**, 456). Geschwindigkeit der Kuppelung von 3-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) mit salzsaurem Dimethylanilin: GOLDSCHMIDT, KELLER, *B.* **35**, 3534. 3-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1) reagiert mit 3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) unter Bildung von 3-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80) und 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (NEUMANN, *B.* **21**, 3416).

m-Sulfamid-benzoldiazoniumnitrat $C_6H_6O_5N_4S = H_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in ein stark abgekühltes Gemisch von 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XIV, S. 690) mit wenig Salpetersäure (LIMPRICHT, HYBBENETH, *A.* **221**, 205). — Orangegelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser. — Entwickelt beim Kochen mit Wasser Stickstoff. Beim Kochen mit Alkohol unter Druck entsteht Benzolsulfamid (Bd. XI, S. 39).

5-Chlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5 g 5-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 691) in 50 ccm verd. Natronlauge, gibt 2 g Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, hinzu und trägt die Mischung in überschüssige verdünnte Schwefelsäure unter Kühlung ein (CLAUS, BOPP, *A.* **265**, 98). — Nädelchen. — Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol 3-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 54).

O_2S—O · Cl · N:N

6-Chlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung der 6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 691) (PAAL, *B.* **34**, 2756). — Weiße Nadeln. Sehr beständig.

O_2S—O · Cl · N:N

Vgl. S. 426 bis 428.

5.6-Dichlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5.6-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 692) unter Zusatz von Soda mit Natriumnitrit zusammen in Wasser und gießt die Mischung bei 5—10° in verd. Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162635; *C.* **1905** II, 1142). — Farbloser Niederschlag. Ziemlich schwer löslich.

2.4.5-Trichlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_3N_2Cl_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7,4 g des Natriumsalzes der 2.4.5-Trichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 692) in 70 g Wasser, 7,5 g 36%iger Salzsäure, die durch wenig Wasser verdünnt ist, und einer Lösung von 1,7 g Natriumnitrit (Noelting, Battegay, *B.* **39**, 80; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 139327; *C.* **1903** I, 747). — Gelbliches Krystallpulver. Schwer löslich (B. A. S. F.). Verpufft beim Erhitzen; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (N., B.). — Entwickelt beim Erhitzen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung Stickstoff (N., B.). Mit salzsaurer Kupferchlorürlösung entsteht 2.3.4.5-Tetrachlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 56) (N., B.). Gibt mit Natriumdicarbonat oder Natriumacetat in wäßr. Lösung 3.6-Dichlor-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 588) (B. A. S. F.; N. B.).

4-Brom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 692), suspendiert in absol. Alkohol, mit nitrosen Gasen (Langfurth, *A.* **191**, 179). — Nadeln. Färbt sich über Schwefelsäure rötlich (L.). Verpufft beim Erhitzen oder durch Schlag (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (L.). — Gibt beim Eindampfen mit Bromwasserstoffsäure 3.4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 60) (Goslich, *A.* **180**, 105; L.; vgl. Spiegelberg, *A.* **197**, 263).

6-Brom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 693), in Alkohol suspendiert, mit nitrosen Gasen (Bahlmann, *A.* **186**, 321). — Nadeln. Explodiert beim Erhitzen oder durch Schlag. In Wasser und Alkohol schwer löslich. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure 2.5-Dibrom-benzolsulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 59).

4.6-Dibrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man setzt zu der Lösung des Natriumsalzes der 4.6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 693) Natriumnitrit und dann unter guter Abkühlung Salzsäure (Neumann, *B.* **21**, 3417). — Goldgelbe Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser (N.). Verpufft heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech (N.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung (N.). Liefert mit Chlorkalk 4.6.4′.6′-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3′) (S. 269) (Zincke, Kuchenbecker, *A.* **330**, 9, 24). Gibt beim Eintragen in eine abgekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure 4.6-Dibrom-3-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 639) (N.). Gibt bei 4-tägigem Stehen mit 3-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 638) [oder mit 4.6-Dibrom-3-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1)] und Wasser 4.6-Dibrom-3-azido-benzolsulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 81) (N.).

2.4.5-Tribrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_3N_2Br_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 694) in alkoholischer oder wäßriger Lösung mit nitrosen Gasen (Spiegelberg, *A.* **197**, 291). — Gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. — Gibt beim Eintragen in siedende konzentrierte Bromwasserstoffsäure unter Stickstoffentwicklung 2.3.4.5-Tetrabrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 63).

2.4.6-Tribrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_3N_2Br_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 694) in Alkohol beim Einleiten von nitrosen Gasen (Langfurth, *A.* **191**, 192; Bässmann, *A.* **191**, 222; vgl. Beckurts, *A.* **181**, 216; Reinke, *A.* **186**, 282; Knuth, *A.* **186**, 299). Aus dem Natriumsalz der 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) in Wasser mit Salzsäure und Natriumnitrit (Noelting, Battegay, *B.* **39**, 83). — Gelbbraune Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (Bä.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (R.; L., *A.* **191**, 192; Bä.), aber nicht durch Schlag (Bä.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung (Bä.). Liefert mit Chlorkalk ein in gelben Nadeln krystallisierendes Produkt, bei dessen Zersetzung 3-Chlor-2.4.6-tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 252) entsteht (Zincke, Kuchenbecker, *A.* **330**, 10, 26). Mit wäßr. Natriumdicarbonatlösung entsteht die (nicht näher beschriebene) 3.5-Dibrom-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (N., B.). Gibt beim Eintragen in siedende konzentrierte Bromwasserstoffsäure 2.3.4.6-Tetrabrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI,

Vgl. S. 426 bis 428.

S. 63) (BÄ.; vgl. L., *A.* **191**, 199; BE.; KN., *A.* **186**, 299). Beim Kochen mit absol. Alkohol unter Druck entsteht 2.4.6-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 62) (KN., *A.* **186**, 291; L., *A.* **191**, 193).

2.4.5.6-Tetrabrom-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6O_3N_2Br_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 694) in alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen (BECKURTS, *A.* **181**, 225; LANGFURTH, *A.* **191**, 205). — Täfelchen und Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (BE.; L.), nicht durch Schlag (BE.). In kaltem Wasser unlöslich; beim Erhitzen mit Wasser erfolgt Stickstoffentwicklung (BE.). Gibt beim Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure Pentabrombenzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 63) (BE.; L.).

4.6-Dijod-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2I_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von 4.6-Dijod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 694) (KALLE & Co., D. R. P. 129808; *C.* **1902** I, 899; BOYLE, *Soc.* **95**, 1709, 1716). — Gelb. In Wasser schwer löslich (K. & Co.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure entsteht die (nicht näher beschriebene) 4.6-Dijod-3-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1), die mit einer alkal. Lösung von Kaliumchromat 2.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 65) liefert (BOY.). 4.6-Dijod-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) gibt mit Kaliumjodid 2.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 67) (BOY.).

5-Nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 5 g 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 688) bei —5° in 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) ein, erwärmt bis zur beginnenden Gasentwicklung, kühlt dann sofort stark und gießt vorsichtig in ein gekühltes Gemisch von 70 ccm Alkohol und 30 ccm Äther (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 232). — Gelbliches Krystallpulver. Färbt sich an der Luft braun. Verpufft heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech.

6-Nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 695) in Wasser und Natriumnitritlösung unter Kühlung (EGER, *B.* **22**, 847). Aus 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), gelöst in warmem Wasser in Gegenwart von wenig Natriumcarbonat, verdünnter Schwefelsäure und Natriumnitrit bei 0° (BOYLE, *Soc.* **95**, 1700). — Hellgelbe Nadeln mit 1 H_2O; verpufft heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech (E.). — Gibt mit warmer wäßriger Kaliumjodidlösung 5-Jod-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) (B.).

4-Chlor-5-nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_5N_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-5-nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 695) mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141538, 141750; *C.* **1903** I, 1324, 1381). — Schwach gelbliche Blättchen. Läßt sich durch Behandeln mit Soda oder Natriumacetat in 6-Nitro-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 588) überführen (B. A. S. F., D. R. P. 141750).

4.6-Dibrom-5-nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6HO_5N_3Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 5 g wasserfreie 4.6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 693) bei —10° in 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) ein, erwärmt bis zur beginnenden Gasentwicklung, kühlt dann sofort und gießt vorsichtig in ein gekühltes Gemisch von Alkohol und Äther (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 233). — Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Verpufft heftig beim Erhitzen auf dem Platinblech.

4-Diazo-benzol-sulfonsäure-(1), p-Diazobenzolsulfonsäure $C_6H_4O_3N_2S = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{N(:N)}>O$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Wasser bestimmt (GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **28**, 2004).

B. Aus Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und nitrosen Gasen (SCHMITT, *A.* **120**, 144). Aus Sulfanilsäure und Salpetersäure (D: 1,51) beim Erwärmen (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 226). — *Darst.* Sulfanilsäure wird in mäßig verdünnter Natronlauge gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und das Gemisch in überschüssige kalte verdünnte Schwefelsäure eingetragen (E. FISCHER, *A.* **190**, 76 Anm. 2).

Nadeln (aus Wasser). Farblos (SCHMITT, *A.* **120**, 145; GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **28**, 2004). Löslichkeit (bei 20° und bei 25°) in Wasser und in verdünnten wäßrigen Lösungen von Salzsäure, Chloressigsäure und Kaliumchlorid: GOLDSCHMIDT, BÜRKLE, *B.* **32**, 372.

Vgl. S. 426 bis 428.

Elektrische Leitfähigkeit der freien p-Diazobenzolsulfonsäure und ihrer Lösung in 1 Mol.-Gew. Natronlauge: GE., HA., *B.* **29**, 751. Explodiert in trocknem Zustand beim Erwärmen sowie durch Schlag und Reiben (SCHMITT, *A.* **120**, 145; WICHELHAUS, *B.* **34**, 11).

p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit wäßr. Chlorkalklösung 2.2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 281) und 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 734) (ZINCKE, *B.* **34**, 2853; ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 3, 7, 14). Reaktionen der Alkalisalze des Benzol-sulfonsäure-(1)-[anti-diazohydroxyds]-(4) mit Chlorkalk, mit Kaliumpermanganat, mit alkal. Zinnchlorürlösung und mit Natriumamalgam s. S. 564. In wäßr. Lösung ist p-Diazobenzolsulfonsäure höchst unbeständig und zersetzt sich darin unter Stickstoffentwicklung und Bildung von Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) (SCHMITT, *A.* **120**, 145, 148). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 60° und 80°: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1429. p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit Fluorwasserstoffsäure 4-Fluor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 53) (LENZ, *B.* **10**, 1136; **12**, 581). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 4-Chlor-benzolsulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 54) (GOSLICH, *A.* **180**, 106). Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure entsteht 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 57) (V. MEYER, *A.* **156**, 291; GOS., *A.* **180**, 96). Mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht 4-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 65) (LE., *B.* **10**, 1135). p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit Natriumsulfid die (nicht näher beschriebene) Thiophenol-sulfonsäure-(4) (KALLE & Co., D. R. P. 177347; *C.* **1906** II, 1888; vgl. KLASON, *B.* **20**, 349), die mit Chloressigsäure [S-Phenyl-thioglykolsäure]-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 248) liefert (K. & Co., D. R. P. 177347). p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit der zur Auflösung eben hinreichenden Menge Kaliumsulfitlösung das Kaliumsalz der Benzolsulfonsäure-(1)-diazosulfonsäure-(4) (S. 280) (v. PECHMANN, *B.* **28**, 867; vgl. HANTZSCH, SCHMIEDEL, *B.* **30**, 79). Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in überschüssige Kaliumsulfitlösung entsteht dagegen das Kaliumsalz der 4-[α.β-Disulfo-hydrazino]-benzolsulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 643) (v. P., *B.* **28**, 868; vgl. STRECKER, *B.* **4**, 785; RÖMER, *Z.* **1871**, 482; E. FISCHER, *A.* **190**, 76). Durch Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in eine verdünnte, schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit und Kochen mit konz. Salzsäure entsteht Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 639) (E. FI., *A.* **190**, 76; vgl. STR., *B.* **4**, 785; RÖ., *Z.* **1871**, 482; v. P., *B.* **28**, 865). Gasförmiges Ammoniak zerlegt die feste p-Diazo-benzolsulfonsäure unter Explosion (SCHMITT, *A.* **120**, 146). Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und Hydrazin in Wasser in der Kälte entsteht 4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80) (NOELTING, MICHEL, *B.* **26**, 91). Diese entsteht auch beim Versetzen von p-Diazobenzolsulfonsäure in Wasser mit Stickstoffwasserstoffsäure (NOE., MI., *B.* **26**, 87). Beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure in Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (Bd. VI, S. 265) (WENGHÖFFER, D. R. P. 125096; *C.* **1901** II, 1105). p-Diazobenzolsulfonsäure wird von Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade nicht angegriffen (LAAR, *J. pr.* [2] **20**, 263). Reaktion der p-Diazobenzolsulfonsäure mit schmelzbarem Präcipitat und mit Quecksilbercyanid s. S. 563.

Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und β-Nitro-propan (Bd. I, S. 116) in Kalilauge entsteht das Kaliumsalz des β-[4-Sulfo-benzolazo]-β-nitro-propans (S. 276) (KAPPELER, *B.* **12**, 2287). Wird p-Diazobenzolsulfonsäure mit Methylalkohol bei einem um 450 mm verminderten Atmosphärendruck erhitzt, so entsteht nur Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26), bei höheren Drucken wird daneben auch Anisol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 242) gebildet, und zwar um so mehr, je höher der Druck ist (SHOBER, *Am.* **15**, 384, 391). Beim Erhitzen von p-Diazobenzolsulfonsäure mit 90%igem (SCHMITT, *A.* **120**, 153) oder 95%igem (SHOBER, *Am.* **15**, 385) Alkohol oder mit absol. Alkohol unter Druck (SCHMITT, *A.* **120**, 153; ADOR, V. MEYER, *A.* **159**, 9; vgl. SH., *Am.* **15**, 385) entsteht Benzolsulfonsäure. Reaktion der p-Diazobenzolsulfonsäure mit Äthylmercaptan s. u. p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit Phenol in alkal. Lösung 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 272) (GRIESS, *B.* **11**, 2192). Zur Geschwindigkeit der Kupplung mit Phenolen in alkal. Lösung vgl.: GOLDSCHMIDT, MERZ, *B.* **30**, 679, 687; GO., KEPPELER, *B.* **33**, 900. In Gegenwart von Natronlauge verbindet sich p-Diazobenzolsulfonsäure mit Äthylmercaptan (Bd. I, S. 340) zu Benzol-sulfonsäure-(1)-diazothioäthyläther-(4) (S. 565) (STADLER, *B.* **17**, 2076); analog verläuft die Reaktion mit Thiophenol (Bd. VI, S. 294) (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3247) und mit Thio-β-naphthol (Bd. VI, S. 657) (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 220; vgl. ZIEGLER, *B.* **23**, 2470). Eine alkal. Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure färbt sich mit Aldehyden (auch mit Glykose) nach einiger Zeit rotviolett (Reaktion auf Aldehyde) (PENTZOLDT, E. FISCHER, *B.* **16**, 657; GRIESS, *B.* **21**, 1832). Absorptionsspektrum dieser roten Lösung: PETRI, *H.* **8**, 293. Reaktion der p-Diazobenzolsulfonsäure mit Hexamethylentetramin s. S. 563. Zur Reaktion von p-Diazobenzolsulfonsäure mit Eisessig vgl. ORNDORFF, *Am.* **10**, 372. Reaktion mit Quecksilbercyanid s. S. 563. p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) das (nicht näher beschriebene) Salz $KO_3S \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CS \cdot O \cdot C_2H_5$, aus dem sich je nach den Bedingungen 1-Äthylmercapto-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) oder Diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4') (Bd. XI, S. 248) erhalten läßt (WALTER, *Chem. N.* **72**, 47; ZINCKE, FROHNEBERG, *B.* **42**, 2726 Anm.). Mit 4-Oxybenzoesäure (Bd. X, S. 149) reagiert p-Diazobenzolsulfonsäure in Natronlauge (LIMPRICHT,

A. **263**, 239) oder in Sodalösung (v. KOSTANECKI, ZIBELL, *B.* **24**, 1698) unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Bildung von 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (S. 272). Kupplung der p-Diazobenzolsulfonsäure mit 2-, 3- und 4-Oxy-zimtsäure sowie mit 2-, 3- und 4-Oxy-hydrozimtsäure: BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 4123.

Läßt man p-Diazobenzolsulfonsäure auf 1 Mol.-Gew. Anilin einwirken, so erhält man 4′-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330), Sulfanilsäure und Diazoaminobenzol (GRIESS, *B.* **15**, 2185). Bei Zusatz von 2 Mol.-Gew. Anilin zu 1 Mol.-Gew. der in Wasser gelösten p-Diazobenzolsulfonsäure werden 4′-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4), Sulfanilsäure und Diazoaminobenzol gebildet, denen auch noch 4-Amino-azobenzol beigemengt sein kann (GR., *B.* **15**, 2185). Vermischt man aber die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzolsulfonsäure mit der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin, so entstehen 4′-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4), Sulfanilsäure und Benzoldiazoniumchlorid (GR., *B.* **15**, 2184). Durch Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf Dimethylanilin entsteht 4′-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 331) (GR., *B.* **10**, 528). Zur Geschwindigkeit dieser Reaktion in Gegenwart verschiedener Säuren vgl.: GOLDSCHMIDT, MERZ, *B.* **30**, 671, 687; GO., BUSS, *B.* **30**, 2075; GO., BÜRKLE, *B.* **32**, 355, 373; GO., KELLER, *B.* **35**, 3545. p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit salzsaurem o-Toluidin o-Toluoldiazoniumchlorid und Sulfanilsäure neben wenig 4-Amino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (S. 346) (GR., *B.* **15**, 2189). Mit salzsaurem m-Toluidin entsteht als Hauptprodukt 4-Amino-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (S. 349) neben geringen Mengen salzsauren m-Toluoldiazoniumchlorids und Sulfanilsäure (GR., *B.* **15**, 2189). Mit salzsaurem p-Toluidin entstehen Sulfanilsäure und p-Toluoldiazoniumchlorid (GR., *B.* **15**, 2190; SCHRAUBE, FRITSCH, *B.* **29**, 291), mit p-Toluidinbase 4-Methyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4′) (Syst. No. 2237), mit p-Toluidin in Gegenwart von Alkali Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (Syst. No. 2237) und p.p′-Diazoaminotoluol (Syst. No. 2228) (SCHR., FR., *B.* **29**, 292). p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit salzsaurem α-Naphthylamin [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 367) (GR., *B.* **12**, 427; **15**, 2190), mit salzsaurem β-Naphthylamin [Benzol-sulfonsäure-(1)]⟨4 azo 1⟩-[naphthylamin-(2)] (S. 378) (GR., *B.* **15**, 2191). Bei der Einw. von p-Diazobenzolsulfonsäure auf die wäßr. Lösung von salzsaurem o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) bildet sich neben Sulfanilsäure Benzotriazol (Syst. No. 3803) (GR., *B.* **15**, 2195). Mit salzsaurem m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) entsteht 2.4-Diamino-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (S. 386) (GR., *B.* **15**, 2196). p-Diazobenzolsulfonsäure gibt mit 4-Dimethylamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 426) 4′-Dimethylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (SCHARWIN, KALJANOW, *B.* **41**, 2058). Salzsaure 2.3-Diamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 447) liefert mit p-Diazobenzolsulfonsäure neben Sulfanilsäure Benztriazol-carbonsäure-(4) $HO_2C\cdot C_6H_3{<}^{N}_{NH}{>}N$ (Syst. No. 3902); analog gibt 3.4-Diamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 450) Benztriazol-carbonsäure-(5); freie oder salzsaure 3.5-Diamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 453) erzeugt hingegen 4.6-Diamino-azobenzol-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4′) (S. 408) (GR., *B.* **15**, 2198, 2199). p-Diazobenzolsulfonsäure reagiert mit (in Wasser gelöstem) Phenylhydrazin unter Bildung von Anilin, Sulfanilsäure, dem Phenylhydrazinsalz der 4-Azido-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80) und Azidobenzol (Bd. V, S. 276) (GR., *B.* **20**, 1528, 1529). Beim Erwärmen von p-Diazobenzolsulfonsäure mit 4-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 154) und Natronlauge auf dem Wasserbade entstehen 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) und das (nicht isolierte) 2.4-Bis-[4-sulfo-benzolazo]-naphthol-(1) $HO\cdot C_{10}H_5(N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)_2$ (NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **24**, 1604). p-Diazobenzolsulfonsäure reagiert in sodaalkalischer Lösung mit Indol (Syst. No. 3069) und Methylketol, nicht aber mit Skatol, 2.3-Dimethyl-indol und Tryptophan (Syst. No. 3436) unter Farbstoffbildung (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4004 Anm. 4). p-Diazobenzolsulfonsäure liefert mit Hexamethylentetramin (Bd. I, S. 583) eine Verbindung $C_{17}H_{20}O_6N_8S_2$ (Bis-p-sulfobenzol-azo-pentamethylentetramin, Bd. I, S. 590) (DUDEN, SCHARFF, *A.* **288**, 246).

Verwendung der p-Diazobenzolsulfonsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen s. im Artikel Sulfanilsäure, Bd. XIV, S. 698. Verwendung der p-Diazosulfonsäure zur Darstellung von Sprengstoffen: SEIDLER, D. R. P. 46205; *Frdl.* **2**, 557.

$2C_6H_4O_3N_2S + HgCl_2$. *B.* Durch mehrtägige Digestion von schmelzbarem Präcipitat mit p-Diazobenzolsulfonsäure und wenig Wasser (K. A. HOFMANN, MARBURG, *A.* **305**, 200). Strohgelbe Krystalle. — $2C_6H_4O_3N_2S + Hg(CN)_2$. *B.* Aus den Komponenten (K. A. H., M.). Weiße Krystalle.

Benzol-sulfonsäure-(1)-normaldiazohydroxyd-(4), Benzol-sulfonsäure-(1)-[syn-diazohydroxyd]-(4) $C_6H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). — $Na_2C_6H_4O_4N_2S + 4H_2O$. *B.* Aus p-Diazobenzolsulfonsäure und höchst konz. Natronlauge bei 0° (HANTZSCH, GERILOWSKI, *B.* **28**, 2005). Weiße Nadeln. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 279. Elektrische Leitfähigkeit: GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **29**, 746; HANTZSCH, DAVIDSON, *B.* **30**, 344. Sehr hygroskopisch; wandelt sich, in Wasser gelöst, innerhalb 24 Stdn. in das anti-Salz um; zieht rasch Kohlendioxyd an (H., G., *B.* **28**, 2005). Liefert mit Salzsäure

SO_3H
$N:N$ OH

Vgl. S. 426 bis 428.

momentan p-Diazobenzolsulfonsäure (H., G., *B.* **33**, 2157). Reagiert mit alkal. β-Naphthollösung intensiv (H., G., *B.* **28**, 2005). — Kaliumsalz. Nadeln. Isomerisiert sich rasch zum anti-Salz (H., G., *B.* **28**, 2007).

Benzol-sulfonsäure-(1)-isodiazohydroxyd-(4), Benzol-sulfonsäure-(1)-[anti-diazohydroxyd]-(4) $C_6H_6O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). — $Na_2C_6H_4O_4N_2S$. *B.* Beim Aufkochen der mit Natronlauge neutralisierten Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure (H., G., *B.* **28**, 2006). — Enthält, aus wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt und über Calciumchlorid getrocknet, $^1/_2 H_2O$ (H., G., *B.* **28**, 2006). Blättchen (H., G., *B.* **28**, 2006). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: DOBBIE, TINKLER, *Soc.* **87**, 279. Elektrische Leitfähigkeit bei 0°: G., H., *B.* **29**, 745. Bei der Einw. von Chlorkalk entsteht 4-Nitramino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 683) (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 12, 29). Bei der Behandlung mit alkal. Zinnchlorürlösung in kalter Natronlauge wird Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) gebildet (FRIEDLÄNDER, *B.* **22**, 587). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung entsteht 4-Hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 639) (BAMBERGER, *B.* **30**, 218). Liefert mit Salzsäure erst nach einiger Zeit die p-Diazobenzolsulfonsäure (H., G., *B.* **33**, 2157). Reagiert nicht mit alkal. β-Naphthollösung (H., G., *B.* **28**, 2007). — Monokaliumsalz $KO_3S\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot OH + H_2O$. *B.* Das Dikaliumsalz wird unter Kühlung durch Essigsäure zersetzt (BAMBERGER, *B.* **29**, 1386). Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (B., *B.* **29**, 1386). Leitfähigkeit, Verhalten bei der Titration mit Alkali: HANTZSCH, SCHÜMANN, ENGLER, *B.* **32**, 1715. — Dikaliumsalz. *B.* Beim Kochen von p-Diazobenzolsulfonsäure mit überschüssiger konz. Kalilauge (B., *B.* **29**, 1386). Krystallmagma. Bei der Einw. von Kaliumpermanganat entsteht 4-Nitramino-benzol-sulfonsäure-(1) (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 34). — $Ag_2C_6H_4O_4N_2S$. Krystallinische Flocken (B., *B.* **29**, 1386).

Benzol-sulfonsäure-(1)-diazosulfonsäure-(4) $C_6H_6O_6N_2S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot SO_3H$ s. S. 280.

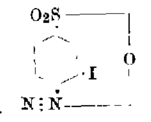
2.5-Dichlor-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die in verd. Salzsäure suspendierte 2.5-Dichlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 707) (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3514). — Krystalle. Kann ohne Zersetzung aufbewahrt werden (NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 84). — Gibt mit einer Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure 2.5-Dichlor-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 643) (N., K.).

3.5-Dibrom-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoholische Lösung von 3.5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 707) (SCHMITT, *A.* **120**, 156). — Gelblichweiße Schüppchen von sehr bitterem Geschmack; zersetzt sich erst über 100° unter Verpuffung; kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (SCH.). — Liefert mit calciumchloridhaltiger Chlorkalklösung bei 0° das Calciumsalz der Verbindung $C_6H_5O_6N_2ClBr_2S$ (s. u.), welches sich in wäßr. Lösung schnell in das Calciumsalz der 2.6.2′.6′-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4′) (S. 281) verwandelt (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 5; LENZ, *A.* **330**, 39). 3.5-Dibrom-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) gibt beim Kochen mit Wasser 2.6-Dibrom-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 244) (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Wasserbad 3.4.5-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 62) (L., *A.* **181**, 29). Durch Kochen mit Alkohol unter erhöhtem Druck entsteht 3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 60) (SCH.; L., *A.* **181**, 25).

Verbindung $C_6H_5O_6N_2ClBr_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Calciumsalz entsteht aus 3.5-Dibrom-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) und calciumchloridhaltiger Chlorkalklösung bei 0°; analog wird bei Anwendung von natriumchloridhaltiger Chlorkalklösung das Natriumsalz erhalten (Z., K., *A.* **330**, 5; L., *A.* **330**, 39). — Natriumsalz. Krystallinisch. Verhält sich analog dem Calciumsalz. — $Ca(C_6H_4O_6N_2ClBr_2S)_2$. Farblose Nadeln. Färbt sich bald rot und riecht nach unterchloriger Säure. Leicht löslich in Wasser unter baldiger Umwandlung in das Calciumsalz der 2.6.2′.6′-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4′). Liefert mit Salzsäure die 3.5-Dibrom-4-nitramino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 683).

2-Jod-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 708) durch Diazotierung (BOYLE, *Soc.* **95**, 1709). — Gibt mit Kaliumjodid 2.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 65).

Vgl. S. 426 bis 428.



3-Jod-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_2IS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 708) durch Diazotierung (B., *Soc.* **95**, 1694). — Gibt in verd. Schwefelsäure mit Kaliumjodid 3.4-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 66). Gibt beim Erhitzen mit Methylalkohol oder mit 95%igem Äthylalkohol unter geringem Überdruck 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 64).

3.5-Dijod-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2I_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 708) durch Diazotierung (B., *Soc.* **95**, 1705, 1711). — Hellgelb. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in 3.5-Dijod-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 643) überführen. Gibt mit Kaliumjodid in Wasser bei 30° das Kaliumsalz der 3.4.5-Trijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 67). Liefert beim Kochen mit Methylalkohol unter gewöhnlichem Druck 3.5-Dijod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 66).

2-Nitro-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 2-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 708) (Nietzki, Helbach, *B.* **29**, 2448). — Fast unlöslich (N., H.). — Läßt sich durch Reduktion in 2-Nitro-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 643) überführen (N., H.). Liefert beim Kochen mit Wasser 3-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) (N., H.). Gibt beim Kochen mit Alkohol die (nicht ganz rein erhaltene) 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 67) (N., H.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 89091; *Frdl.* **4**, 723.

3-Nitro-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine wäßr. Lösung von 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 708) mit Salzsäure und Natriumnitrit (Nietzki, Lerch, *B.* **21**, 3221). — Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (N., L.). — Überführung in 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-isodiazohydroxyd-(4) (s. u.) durch Eintragen in Kalilauge: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 661. Beim Eintragen in gut gekühlte, stark saure Zinnchlorürlösung entsteht 3-Nitro-4-hydrazino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 644) (N., L.). Beim Eintragen in eine Lösung von Kupferchlorür in konz. Salzsäure entsteht 2.2′-Dinitro-diphenyl-disulfonsäure-(4.4′) (Bd. XI, S. 220) (Ullmann, Frentzel, *B.* **38**, 726). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 129539; *C.* **1902** I, 792.

3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-isodiazohydroxyd-(4), 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-[anti-diazohydroxyd]-(4) $C_6H_5O_6N_3S$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Aus 3-Nitro-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (s. o.) beim Eintragen in Alkalilauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 81202; *Frdl.* **4**, 661). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 138268; *C.* **1903** I, 267. — Natriumsalz. Goldglänzende Blättchen (B. A. S. F., D. R. P. 81202).

6-Chlor-3-nitro-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_5N_3ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 710) durch salpetrige Säure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 206345; *C.* **1909** I, 964). — Gelblich; schwer löslich (B. A. S. F., D. R. P. 206345). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 204574, 206463; *C.* **1909** I, 480, 1057.

2-Azido-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_3O_3N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man suspendiert 2-Hydrazino-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 659) in Alkohol und leitet nitrose Gase ein (Limpricht, *B.* **21**, 3414). — Orangerot. Sehr explosiv. Beim Kochen mit Wasser entweichen 2 Atome Stickstoff.

Benzol-sulfonsäure-(1)-diazothioäthyläther-(4) $C_8H_{10}O_3N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus, wenn man 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzol-sulfonsäure in wenig Eiswasser verteilt und 1 Mol.-Gew. Äthylmercaptan (Bd. I, S. 340) und Natronlauge hinzufügt (Stadler, *B.* **17**, 2076). — $NaC_8H_9O_3N_2S_2$. Hellgelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Verpufft ziemlich heftig beim Erhitzen. Sehr unbeständig; zersetzt sich sehr rasch, namentlich beim Stehen der Lösungen. Liefert beim Kochen mit Alkohol das Natriumsalz der 1-Äthylmercapto-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247).

Vgl. S. 426 bis 428.

Benzol-sulfonsäure-(1)-diazothiophenyläther-(4) $C_{12}H_{10}O_3N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen der alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Thiophenol (Bd. VI, S. 294) in die Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Diazobenzolsulfonsäure in konz. Natronlauge bei 0^0 (HANTZSCH, FREESE, *B.* **28**, 3247). — In freiem Zustand nicht bekannt. — $NaC_{12}H_9O_3N_2S_2$. Gelbe Blättchen. Zerfällt in wäßr. Lösung in Stickstoff, Thiophenol und Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323). Zerfällt mit Salzsäure sofort in Thiophenol und p-Diazobenzolsulfonsäure.

Benzol-sulfonsäure-(1)-[diazothio-β-naphthyläther]-(4) $C_{16}H_{12}O_3N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot S \cdot C_{10}H_7$. Zur Konstitution vgl. ZIEGLER, *B.* **23**, 2470. — *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Vermischen der gekühlten Lösungen von Thio-β-naphthol (Bd. VI, S. 657) und p-Diazobenzolsulfonsäure in Natronlauge (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 220.) — $NaC_{16}H_{11}O_3N_2S_2$. Gelber flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol (L.).

2.5-Dibrom-x-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) $C_6H_2O_3N_2Br_2S = C_6H_2Br_2 <^{SO_2}_{N(:N)}> O$. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in die konzentrierte wäßrige, mit Alkohol versetzte Lösung von 2.5-Dibrom-x-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 711) (BORNS, *A.* **187**, 364). — Hellgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt. Verpufft beim Erhitzen. — Gibt beim Abdampfen mit konz. Bromwasserstoffsäure eine 2.5.x-Tribrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 61).

2. Diazoderivate der Monosulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. ***Diazoderivate der Toluol-sulfonsäure-(2)*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 83).

4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man suspendiert fein gepulverte 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 720) in absol. Alkohol und leitet nitrose Gase ein (ASCHER, *A.* **161**, 8; JENSSEN, *A.* **172**, 235). — Gelbe oder braune Nadeln. Färbt sich bei 126^0 dunkel und zersetzt sich bei 135^0 (J.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (A.; J.) oder durch Schlag (J.). Leicht löslich in Wasser (A.) unter Zersetzung (J.), unlöslich in Alkohol (A.; J.). — Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumsulfitlösung zu 4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XV, S. 644) reduzieren (BRACKETT, HAYES, *Am.* **9**, 401; vgl. auch M. HOLLEMAN, *R.* **24**, 206). Beim Eintragen in salzsaure Zinnchlorürlösung entsteht ebenfalls 4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2) (PASCHE, *B.* **21**, 3416 Anm.). Liefert beim Erwärmen mit Wasser 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258) (J.). Gibt mit konz. Fluorwasserstoffsäure 4-Fluor-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 88) (DE ROODE, *Am.* **13**, 219). Bei der Zersetzung mit konz. Salzsäure (J.; DE ROODE, *Am.* **13**, 221) oder mit salzsaurer Kupferchlorürlösung (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 761) entsteht 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 88). Bei der Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure wird 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 89) gebildet (J.). Gibt in absol. Alkohol mit konz. Jodwasserstoffsäure 4-Jod-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) (DE ROODE, *Am.* **13**, 222). Mit Ammoniak, gelöst in absol. Methylalkohol, entsteht 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (MOALE, *Am.* **20**, 300). Beim Kochen mit absol. Methylalkohol entsteht 4-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258) (PARKS, *Am.* **15**, 321), mit Natriummethylat und Methylalkohol etwas Toluol-sulfonsäure-(2) (M.). Gibt beim Kochen mit Alkohol unter erhöhtem Druck Toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 83) (A.; J.) neben 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258), deren Menge sich mit steigendem Druck erhöht (REMSEN, PALMER, *Am.* **8**, 247; REMSEN, DASHIELL, *Am.* **15**, 105). Liefert mit Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) das (nicht isolierte) Kaliumsalz des Äthylxanthogensäureesters $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3K$, aus dem sich durch Verseifen mit alkoh. Kali und darauffolgende Oxydation mit Kaliumpermanganat Toluol-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 204) und 4-Äthylsulfon-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258) erhalten lassen (W., BRU., *Soc.* **73**, 754). Gibt mit 4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(2) 4-Azido-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (LIMPRICHT, NEUMANN, *B.* **21**, 3416).

CH3 · SO2 N : N O

3 oder 5 oder 6-Brom-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_3N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_2Br <^{SO_2}_{N(:N)}> O$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die absolut-alkoholische (Suspension der 3 oder 5 oder 6-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 722) WECKWARTH, *A.* **172**, 196). — Hellrote Krystalle. Gibt beim Kochen mit Alkohol 3 oder 5 oder 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 89).

Vgl. S. 426 bis 428.

6(?)-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 720) in stark gekühlte rauchende Salpetersäure (WECKWARTH, *A.* **172**, 202; PAGEL, *A.* **176**, 304; ZINCKE, *A.* **339**, 233). — Dunkelrote Krystalle. Verpufft beim Erhitzen (W.; Z.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Z.). — Absoluter Alkohol wirkt erst beim Kochen unter einem Überdruck von 250 mm Quecksilber ein und erzeugt 6(?)-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) (P.).

CH_3
(?)O_2N· · SO_2
N : N—O

eso-Brom-eso-nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_4O_5N_3BrS = CH_3 \cdot C_6HBr(NO_2) <^{SO_2}_{N(:N)}> O$. *B.* Beim Eintragen der 3 oder 5 oder 6-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 722) in kalte rauchende Salpetersäure (W., *A.* **172**, 203). — Gelbe Blättchen. Löst sich in Wasser unter Stickstoffentwicklung. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol.

eso-Dinitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_4O_7N_4S = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2 <^{SO_2}_{N(:N)}> O$. *B.* Beim Eintragen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 720) in kalte rauchende Salpetersäure, neben 6(?)-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(2) (s. o.); setzt sich nach Entfernung der letzteren aus der Lösung ab (PAGEL, *A.* **176**, 306). — Gelbliche Nadeln. Äußerst leicht zersetzlich. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. — Wird von siedendem absolutem Alkohol selbst bei einem Überdruck von 320 mm Quecksilber nicht zerlegt.

5-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 722) durch Einleiten von nitrosen Gasen in die Suspension in 60%igem Alkohol unter Kühlung (LORENZ, *A.* **172**, 187). — Gibt beim Erwärmen mit absol. Alkohol auf dem Dampfbad o-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 83).

CH_3
· SO_2
N : N·
O

4-Brom-3 oder 5 oder 6-diazo-toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_3N_2BrS = CH_3 \cdot C_6H_2Br <^{SO_2}_{N(:N)}> O$. *B.* Durch Diazotierung der in Alkohol suspendierten 4-Brom-3 oder 5 oder 6-amino-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 723) (SCHÄFER, *A.* **174**, 365). — Krystalle. Verpufft durch Schlag. — Liefert beim Kochen mit Wasser die entsprechende Brom-oxy-toluol-sulfonsäure (Bd. XI, S. 261). Durch Eindunsten mit Bromwasserstoffsäure entsteht die 3.4- oder 4.5- oder 4.6-Dibrom-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90).

2. *Diazoderivate der Toluol-sulfonsäure-(3)* $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 94).

4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) in Alkohol oder in Wasser von 30—40° durch salpetrige Säure (v. PECHMANN, *A.* **173**, 201). — Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 751). Löst sich fast unzersetzt in Wasser von 60° (v. P.). — Gibt beim Eintragen in Zinnchlorürlösung 4-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XV, S. 644) (LIMPRICHT, *B.* **18**, 2193). Läßt sich durch Kochen mit Wasser in 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259) überführen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Ж.* **1**, 218; *Z.* **1869**, 619; v. P.; NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1948). Liefert beim Kochen mit salzsaurer Kupferchlorürlösung 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 95) (WY., BR., *Soc.* **73**, 759). Gibt mit Bromwasserstoffsäure 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 96) (v. P.; N., WI., *B.* **13**, 1947; *Soc.* **37**, 631). Mit alkoh. Kaliumsulfidlösung entsteht (nicht näher beschriebene) 4-Sulfhydryl-toluol-sulfonsäure-(3), die mit Kaliumpermanganat Toluol-disulfonsäure-(3.4) (Bd. XI, S. 207) liefert (KLASON, *B.* **20**, 356). Gibt mit alkoh. Ammoniak 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (GRIFFIN, *Am.* **19**, 172). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure 3.5-Dinitro-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 414) (v. P.; N., WI., *B.* **13**, 1948). Wird von kochendem Alkohol bei gewöhnlichem Druck nicht verändert (v. P.). Liefert beim Kochen mit Alkohol unter einem Überdruck von 200 mm Quecksilber Toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 94) (v. P.) neben 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259) (METCALF, *Am.* **15**, 307). Gibt mit Alkohol in Gegenwart von Natriumäthylat oder Zinkstaub Toluol-sulfonsäure-(3) (GRIFFIN, *Am.* **19**, 169). Reagiert mit wäßr. Kaliumcuprocyanidlösung unter Bildung von 4-Cyan-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 397) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48583; *Frdl.* **2**, 543). Gibt bei der Umsetzung mit Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) Äthylxanthogensäure-[2-sulfo-4-methyl-phenyl]-ester, der durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge und folgende Oxydation mit Kaliumpermanganat Toluol-disulfonsäure-(3.4) (Bd. XI, S. 207) und 4-Äthylsulfon-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 260) liefert (WY., BR., *Soc.* **73**, 751).

CH_3
· SO_2
N : N—O

Vgl. S. 426 bis 428.

6-Chlor-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren von 6-Chlor-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 725) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175378; *C.* **1906** II, 1541). — Schwer löslich in Wasser.

5-Brom-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_3N_2BrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet in eine konzentrierte wäßrige oder alkoholische Lösung von 5-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 725) nitrose Gase ein (v. PECHMANN, *A.* **173**, 212). — Braunrotes Krystallpulver. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech oder durch Schlag; löslich in kaltem Wasser unter langsamer Zersetzung; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Alkohol wirkt beim Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck nicht ein. Beim Kochen mit Alkohol unter einem Überdruck von 200—300 mm Quecksilber entsteht 5-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 96).

2-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt die getrocknete und fein gepulverte 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) in kleinen Teilen in gut gekühlte rauchende Salpetersäure ein, bis sie sich auch nach längerem Umrühren nicht mehr löst, und verdünnt darauf mit dem 3—4-fachen Vol. Wasser (v. PECHMANN, *A.* **173**, 214; vgl. FOTH, *A.* **230**, 308; VAN DORSSEN, *R.* **29** [1910], 387; vgl. dazu ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 229). — Nadeln. Explodiert sehr heftig durch Schlag oder beim Erhitzen (v. P.). — Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol unter erhöhtem Druck 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) (v. P.; vgl. F.).

6-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die Lösung des Kaliumsalzes der 6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 725) mit Kaliumnitrit und dann mit verd. Schwefelsäure (FOTH, *A.* **230**, 303). — Braune Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkohol (Fo.). Verpufft lebhaft beim Erhitzen auf dem Platinblech, dagegen nicht durch Schlag (Fo.). — Liefert mit konz. Jodwasserstoffsäure 4-Jod-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 727) (Fo.). Liefert, in mäßig verdünnte kalte salzsaure Zinnchlorürlösung eingetragen, 6-Nitro-4-hydrazino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XV, S. 644) (Fo.). Entwickelt beim Kochen mit Wasser $^2/_3$ des Stickstoffs als Gas, aber beim Kochen mit Eisenchlorid allen Stickstoff (Fo.). Wird durch Kochen mit Alkohol an der Luft nicht verändert (Fo.). Gibt aber, mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) (Fo.). Liefert beim Erwärmen mit Natriumäthylat 6-Nitro-4-äthoxy-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 260) (Fo.). Mit Kalium-äthylxanthogenat entsteht Äthylxanthogensäure-[5-nitro-2-sulfo-4-methyl-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 260) (FICHTER, FRÖHLICH, JALON, *B.* **40**, 4421).

6-Diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 726) mit nitrosen Gasen in kalt gesättigter wäßriger Lösung (NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1943; *Soc.* **37**, 628). — Weiße Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, unlöslich in Alkohol (N., WI., *B.* **13**, 1943). — Beim Kochen mit Wasser entsteht 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 254) (GERVER, *A.* **169**, 386; N., WI., *B.* **13**, 1946; *Soc.* **37**, 631). Setzt sich mit Kupferchlorürlösung unter Bildung von 6-Chlor-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 95) um (WYNNE, *Soc.* **61**, 1040). Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbad (PAGEL, *A.* **176**, 294; N., WI., *B.* **13**, 1943; *Soc.* **37**, 628) oder beim Behandeln mit kalter bromwasserstoffsaurer Kupferbromürlösung (WY., *Soc.* **61**, 1041) 6-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 96). Mit alkoh. Kaliumsulfidlösung entsteht (nicht näher beschriebene) 2-Sulfhydryl-toluol-sulfonsäure-(5), aus der sich durch Behandlung mit Kaliumpermanganat Toluol-disulfonsäure-(2.5) (Bd. XI, S. 205) erhalten läßt (KLASON, *B.* **20**, 353). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 368) (N., WI., *B.* **13**, 1946; *Soc.* **37**, 631). Beim Erhitzen mit Alkohol unter Druck wird Toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 94) gebildet (N., WI., *B.* **13**, 1943; *Soc.* **37**, 628). Mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) entsteht Äthylxanthogensäure-[4-sulfo-2-methyl-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 255), aus dem durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge 2-Äthylmercapto-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) und 2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(4.4') (Bd. XI, S. 255) gebildet werden (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 757). Findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Pigmentechtgelb (*Schultz, Tab.* No. 24).

6-Brom-2 oder 4 oder 5-diazo-toluol-sulfonsäure-(3) $C_7H_5O_3N_2BrS = CH_3\cdot C_6H_2Br{<}^{SO_2}_{N(:N)}{>}O$. *B.* Man suspendiert 6-Brom-2 oder 4 oder 5-amino-toluol-sulfon-

Vgl. S. 426 bis 428.

säure-(3) (Bd. XIV, S. 727) in Alkohol und leitet nitrose Gase ein (SCHÄFER, *A.* **174**, 360). — Bräunlich. Sehr leicht zersetzlich. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser die entsprechende Brom-oxy-toluol-sulfonsäure (Bd. XI, S. 261).

4 - Brom - 2 oder 5 oder 6 - diazo - toluol - sulfonsäure - (3) $C_7H_5O_3N_2BrS$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Br <_{N(:N)}^{SO_2}> O$. *B.* Man suspendiert 4 - Brom - 2 oder 5 oder 6 - amino - toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 727) in Alkohol und leitet nitrose Gase ein (SCH., *A.* **174**, 363). — Rote Nadeln. — Gibt beim Kochen mit Wasser die entsprechende Brom-oxy-toluol-sulfonsäure (Bd. XI, S. 261).

3. ***Diazoderivate der Toluol - sulfonsäure - (4)*** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 97).

2 - Diazo - toluol - sulfonsäure - (4) $C_7H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf die Suspension von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 728) in wäßr. Alkohol (HAYDUCK, *A.* **172**, 213). — Prismen. In kaltem Wasser unzersetzt löslich (H., *A.* **172**, 213). Explodiert durch Schlag und verbrennt lebhaft auf dem Platinblech (H., *A.* **172**, 213). — Läßt sich durch Eintragen in salzsaure Zinnchlorürlösung in 2-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 645) überführen (LIMPRICHT, *B.* **18**, 2193). Liefert beim Kochen mit Wasser (H., *A.* **172**, 213) sowie besser beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (H., *A.* **174**, 345) 2-Oxy-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 253). Setzt sich mit Kupferchlorür und Salzsäure unter Bildung von 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 109) um (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 764). Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure 2-Brom-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) (H., *A.* **172**, 205). Beim Kochen mit Methylalkohol wird 2-Methoxy-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 253), mit Äthylalkohol 2-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(4) gebildet (H., *A.* **172**, 215, 217). Gibt mit Kalium-äthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) das (nicht isolierte) Kaliumsalz des Äthylxanthogensäureesters $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3K$, aus dem durch Verseifen mit alkoh. Kali 2-Äthylmercapto-toluol-sulfonsäure-(4) und 2.2'-Dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(5.5') (Bd. XI, S. 254) gebildet werden (W., B., *Soc.* **73**, 756). Gibt mit 2-Hydrazino-toluol-sulfonsäure-(4) 2-Azido-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 113) (LIMPRICHT, NEUMANN, *B.* **21**, 3417).

CH3
N : N
O2S — O

3.5 - Dibrom - 2 - diazo - toluol - sulfonsäure - (4) $C_7H_4O_3N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verteilt 3.5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 730) in viel Wasser und leitet nitrose Gase ein (HAYDUCK, *A.* **174**, 352). — Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; verpufft lebhaft beim Erhitzen (H.). Geht beim Kochen mit Wasser in 3.5-Dibrom-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 254) über (H.). Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (H.) oder beim Behandeln mit Kupferbromür (CLAUS, IMMEL, *A.* **265**, 77) 2.3.5-Tribrom-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110). Wird von kochendem Alkohol selbst bei Überdruck nicht verändert (H.).

CH3
N : N
Br · · Br
O2S — O

3 oder 5 - Nitro - 2 - diazo - toluol - sulfonsäure-(4) $C_7H_5O_5N_3S$, Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. HAYDUCK, *A.* **174**, 352. — *B.* Beim Eintragen von entwässerter 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 728) in abgekühlte rauchende Salpetersäure (H., *A.* **172**, 217; vgl. indessen ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 234). — Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser (H., *A.* **172**, 218). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech und explodiert durch Schlag (H., *A.* **172**, 218). — Gibt beim Kochen mit Wasser 3 oder 5-Nitro-2-oxy-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 254) (H., *A.* **172**, 218). Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure 2 oder 6-Brom-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 112) (H., *A.* **172**, 219). Wird von siedendem absolutem Alkohol selbst bei einem Überdruck von 400 mm Quecksilber nicht verändert (H., *A.* **172**, 218).

I. CH3 · N : N · NO2 · O2S — O   II. CH3 · N : N · O2N · O2S — O

3.5-Dibrom-6-nitro-2-diazo-toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_3O_5N_3Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 3.5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 730) in kalte rauchende Salpetersäure (HAYDUCK, *A.* **174**, 355). — Krystalle. — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure 2.3.5-Tribrom-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110).

CH3
O2N · N : N
Br · · Br
O2S — O

3.5 - Dinitro - 2 - diazo - toluol-sulfonsäure-(4) $C_7H_4O_7N_4S$, Formel I. *B.* Beim Eintragen von 10 g 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 728) in 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei

I. CH3 · N : N · O2N · · NO2 · O2S — O   II. O2N · CH · NH · HO3S · N · O2N

Vgl. S. 426 bis 428.

—5° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 234). — Farblose Krystalle, die sich an der Luft braun färben. Verpufft. — Liefert beim Kochen mit Säuren 5.7-Dinitro-indazol-sulfonsäure-(6) (Formel II; Syst. No. 3707).

4. ***Diazoderivat der Toluol-sulfonsäure-(1[1])*** $C_7H_8O_3S = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 116).

4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(1[1]), „4-Diazo-benzylsulfonsäure" $C_7H_6O_3N_2S = C_6H_4\langle{CH_2\cdot SO_2 \atop N(:N)}\rangle O$. *B.* Man übergießt 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XIV, S. 733) mit Wasser und leitet nitrose Gase ein (MOHR, *A.* **221**, 220). — Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. — Liefert beim Kochen mit Wasser 4-Oxy-toluol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XI, S. 261). Gibt beim Eindampfen der Lösung mit Bromwasserstoffsäure 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XI, S. 117). Bei längerem Kochen mit absol. Alkohol unter Druck entsteht 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(1[1]) (Bd. XI, S. 261).

3. Diazoderivate der Monosulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$.

1. ***Diazoderivate der m-Xylol-sulfonsäure-(4)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 123).

6-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 734) mit Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure (SARTIG, *A.* **230**, 335) oder mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 138). Man rührt 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) mit Wasser an und leitet nitrose Gase (aus arseniger Säure und Salpetersäure) bis zur Auflösung ein (SHOBER, KIEFER, *Am.* **19**, 382). — Fleischfarbene Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (N., Ko.). Verpufft beim Erhitzen (SA.; N., Ko.). — Bei Einw. von Chlorkalk unter Kühlung entsteht 2.4.2'.4'-Tetramethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') (S. 286) (ZINCKE, *B.* **34**, 2854; ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 2; MAUÉ, *A.* **330**, 46). Liefert beim Eindampfen der wäßr. Lösung 4-Oxy-m-xylol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 263) (SA.). Bildet beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure 6-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 124) (SA.; N., Ko.; MOODY, *Chem. N.* **65**, 60). Gibt mit alkoh. Kaliumsulfidlösung die (nicht näher beschriebene) 6-Sulfhydryl-m-xylol-sulfonsäure-(4), aus der bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat m-Xylol-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 209) entsteht (PFANNENSTILL, Dissertation [Lund 1894], S. 24; *B.* **27** Ref., 889). Liefert beim Kochen mit Methylalkohol 4-Methoxy-m-xylol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 263) und wenig m-Xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 123) (SH., KIE.). Analog verläuft die Reaktion mit Äthylalkohol sowie beim Erhitzen mit Propylalkohol unter einem Druck von 820—840 mm Quecksilber (SH., KIE.).

CH₃ / N:N· / ·CH₃ / O—SO₂

2-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_7O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. Vgl. auch den folgenden Artikel. *B.* Aus 20 g 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 734) und 50 ccm Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung (ZINCKE, MAUÉ, *A.* **339**, 215). Man führt 6-Acetamino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 734) in 2-Nitro-6-amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) über und diazotiert diese (Z., M., *A.* **339**, 215 Anm.). — Farblose Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure. Färbt sich am Licht braun. Verpufft beim Erhitzen oder durch Schlag. — Gibt beim Kochen mit Alkohol 2-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 125).

CH₃ / N:N· / ·NO₂ / ·CH₃ / O—SO₂

2 oder 5-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) $C_8H_7O_5N_3S$, Formel I oder II. Vgl. auch den vorangehenden Artikel. *B.* Man nitriert 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 734) in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. höchst konzentrierter Salpetersäure und behandelt die so erhaltene 2 oder 5-Nitro-6-amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 735) in wäßr. Suspension mit nitrosen Gasen (SARTIG, *A.* **230**, 339). — Farblose quadratische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Explodiert beim Erhitzen auf dem Platinblech. — Beim Kochen mit Wasser entweichen nur $1^1/_2$ Atome Stickstoff. Kocht man mit Wasser und dampft nach beendigter Stickstoffentwicklung ein, so entsteht die entsprechende Nitro-oxy-m-xylol-sulfonsäure (Bd. XI, S. 264). Gibt beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure 6-Brom-2 oder 5-nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 126). Trägt man 1 Mol.-Gew. 2 oder 5-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4) in die absolut-alkoholische Lösung von 1 At.-Gew. Natrium ein, so bildet sich die entsprechende Nitro-äthoxy-m-xylol-sulfonsäure (Bd. XI, S. 264).

I. CH₃ / N:N· / ·NO₂ / ·CH₃ / O—SO₂ II. CH₃ / N:N— / O₂N· / ·CH₃ / O— SO₂

Vgl. S. 426 bis 428.

2. ***Diazoderivate der m-Xylol-sulfonsäure-(5)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 126).

4-Diazo-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 20,1 g 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 735) in 230 ccm Wasser und 13 ccm 30%iger Natronlauge unter Erwärmen, fügt nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur die berechnete Menge 30%iger Natriumnitritlösung hinzu und säuert unter Kühlung langsam mit 35 ccm Salzsäure (D: 1,124) an (JUNGHAHN, *B.* **35**, 3752). — Prismen (aus Wasser von 50°). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Verpufft beim Erhitzen. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser auf 70—80° 4-Oxy-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 262). Gibt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 4-Brom-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 127) neben anderen Produkten. Gibt, mit absol. Alkohol in geschlossenem Rohr auf 120—125° erhitzt, 4-Äthoxy-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 263).

6-Nitro-4-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(5) $C_8H_7O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 18 g 6-Nitro-4-amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 736) in 200 ccm Wasser und 20 ccm 30%iger Natronlauge, versetzt unter Kühlen mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung und säuert mit 25 ccm Salzsäure (D: 1,124) langsam an (J., *B.* **35**, 3760). — Rötlich gefärbte Nadeln (aus Wasser von 60°). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Verpufft beim Erhitzen sowie durch Schlag.

3. ***Diazoderivat der p-Xylol-sulfonsäure-(2)*** $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 127).

5-Diazo-p-xylol-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 736) in möglichst wenig Wasser, fügt 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit hinzu und säuert mit Salzsäure unter Kühlung an (NOELTING, KOHN, *B.* **19**, 141). — Gelblichweiße Blättchen. Bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Verpufft beim Erhitzen. — Zersetzt sich mit Wasser bei 60—70°. Wird durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure in 5-Brom-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 127) übergeführt.

4. **Diazoderivat der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)** $C_9H_{12}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 134).

3-Nitro-5-diazo-1.2.4-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Nitro-5-diazo-pseudocumol-sulfonsäure-(6) $C_9H_9O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt das Natriumsalz der 3-Nitro-5-amino-pseudocumol-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 737) in wäßr. Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitritlösung und trägt die Mischung unter Kühlung in verd. Salzsäure ein (MAYER, *B.* **20**, 2066). — Rötlichweißes Pulver. Ziemlich beständig. Verpufft kaum beim Erhitzen auf dem Platinblech. Entwickelt beim heftigen Kochen mit Wasser nur äußerst langsam Stickstoff. Wird durch Kochen mit Alkohol selbst bei 250 mm Überdruck nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit Eisessig wird der Diazostickstoff quantitativ abgespalten.

5. **Diazoderivat der 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2)** $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 140).

5-Diazo-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), 5-Diazo-p-cymol-sulfonsäure-(2)[1] $C_{10}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 738) in verd. Alkohol mit nitrosen Gasen unter Kühlung (WIDMAN, *B.* **19**, 247). — Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Verpufft schwach beim Erhitzen. — Gibt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,45) 5-Brom-cymol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 141). Liefert beim Erwärmen mit absol. Alkohol 3-Äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 267).

6-Diazo-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2), 6-Diazo-p-cymol-sulfonsäure-(2)[1] $C_{10}H_{12}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet nitrose Gase in die alkoh. Suspension von 6-Amino-p-cymol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 738) (ERRERA, *G.* **21 I**, 69). — Farblose Nädelchen (aus Alkohol + Äther). — Gibt mit Alkohol 2-Äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 266).

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Cymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 420.

Vgl. S. 426 bis 428.

b) Diazoderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-8}O_3S$.

8-Diazo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5) $C_{10}H_{10}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4 g 8-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 738) in einer kalten wäßrigen Lösung von $^1/_2$ Mol.-Gew. Natriumcarbonat und fügt 6,3 ccm konz. Salzsäure und 1,3 g Natriumnitrit in $20^0/_0$iger Lösung hinzu (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 755). — Opake Krystalle. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Kochen des entstandenen Hydrazinderivats mit Kupfersulfat in Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 154) überführen.

c) Diazoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$.

1. Diazoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$.

1. ***Diazoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1)*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 155).

2-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 738) durch Diazotierung (TOBIAS, D. R. P. 74688; *Frdl.* **3**, 442). — Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich (T.). — Gibt beim Kochen mit $5^0/_0$iger Schwefelsäure Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 281) (T.). Läßt sich in 1.2-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 542) überführen (T.). Läßt sich nach dem SANDMEYERschen Verfahren im 2-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 159) überführen (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **73**, 54). Über die Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Bd. XIV, S. 739.

3-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 739) durch Diazotierung (KALLE & Co., D.R.P. 78603; *Frdl.* **4**, 535). — Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. nitroser Gase auf Naphthionsäure (Bd. XIV, S. 739) in wäßr. (CLEVE, *Bl.* [2] **26**, 241; NEVILE, WINTHER, *B.* **13**, 1949) oder alkoh. (CL., *Öf. Sv.* **1876**, Nr. 7, S. 40; *Bl.* [2] **26**, 241; *B.* **10**, 1723) Suspension. Man läßt zu 250 ccm $13^0/_0$iger Salzsäure gleichzeitig und gleichmäßig eine Lösung von 60 g α-naphthionsaurem Natrium und 200 ccm einer $6^0/_0$igen Natriumnitritlösung unter Eiskühlung fließen (GATTERMANN, *B.* **32**, 1145; vgl. ERDMANN, *A.* **247**, 329). — Gelbliches mikrokrystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei ca. 140° (E., *A.* **247**, 330). Fast unlöslich in Wasser (NE., W.). Verpufft beim Erhitzen (CL., *Öf. Sv.* **1876**, Nr. 7, S. 40; *Bl.* [2] **26**, 241; E., *A.* **247**, 330). — Wird durch salzsaure Zinnchlorürlösung zu 4-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 645) reduziert (E., *A.* **247**, 333; BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 389). Wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt (CL., *Öf. Sv.* **1876**, Nr. 7, S. 40; *Bl.* [2] **26**, 241). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 80°: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 212. Liefert beim Eintragen in ein siedendes Gemisch aus 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 4 Tln. Wasser Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) (E., *A.* **247**, 341; vgl. NE., W.; Verein Chem. Fabr. Mannheim, D. R. P. 26012; *Frdl.* **1**, 391), mit gleichen Teilen Schwefelsäure und Wasser erhitzt, α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) (NE., W.). Gibt mit warmer Fluorwasserstoffsäure 4-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd, XI, S. 159) (MAUZELIUS, *Öf. Sv.* **1890**, 441). Beim Kochen mit Salzsäure entsteht 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 160) (CL., *B.* **20**, 73; *Öf. Sv.* **1876**, Nr. 7, S. 42; *Bl.* [2] **26**, 242). Gibt mit schwefliger Säure und Kupferpulver in Gegenwart von Salzsäure (G.) oder Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 95830; *C.* **1898** I, 813) Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 421). Reagiert beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure unter Bildung von 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (NE., W.; E., *A.* **275**, 202; vgl. CL., *Öf. Sv.* **1876**, Nr. 7, S. 40; *Bl.* [2] **26**, 241). Läßt sich durch Kochen mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid in 1.4-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 542) überführen (E., *A.* **247**, 351). Gibt mit Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) Äthylxanthogensäure-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-ester (Bd. XI, S. 273), der beim Kochen mit Kali in verd. Alkohol Bis-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. XI, S. 273) liefert (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 218). Setzt sich mit Phenylhydrazin in Wasser unter Bildung von 4-Azido-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 171) um (GRIESS, *B.* **20**, 1530). Findet Verwendung zur Darst. vieler Azofarbstoffe, z. B. von Echtrot A (*Schultz, Tab.* No. 161), Azorubin (*Schultz, Tab.* No. 163), Bordeaux (*Schultz, Tab.* No. 168), Brillantponceau 4 R

(*Schultz, Tab.* No. 169), Chromotrop 8 B (*Schultz, Tab.* No. 171). Über weitere Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 160, 164, 165, 166, 167, 170, 209, 213, 264, 479, 481, 487, 488. Verwendung zur Darstellung von Sprengstoffen: Seidler, D. R. P. 46205; *Frdl.* **2**, 557.

5-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure) in eine Suspension von 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 744) in wäßr. Alkohol (Cleve, *Öf. Sv.* **1875**, No 9, S. 27; *Bl.* [2] **24**, 512). Bei gleichzeitigem Eintragen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und einer wäßr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei die salpetrige Säure stets in kleinem Überschuß vorhanden sein muß (Erdmann, *A.* **247**, 331). — Krystallpulver. Der Zersetzungspunkt wurde von Erdmann, *A.* **247**, 331 bei verschiedenen Präparaten zu 110°, 117° und 129° gefunden. Wenig löslich (Cl., *Bl.* [2] **24**, 512). Explodiert nicht durch Schlag; verpufft schwach beim Erhitzen (Cl., *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 27; *Bl.* [2] **24**, 512). — Gibt mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 5-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 646) (E., *A.* **247**, 334). Liefert beim Eintragen in siedende verd. Schwefelsäure Naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 273) (E., *A.* **247**, 343). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (Cl., *Öf. Sv.* **1875**, No. 9, S. 27; *Bl.* [2] **24**, 512). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 70°: Cain, Nicoll, *Soc.* **83**, 213. Liefert beim Eintragen in erwärmte 40—50%ige Fluorwasserstoffsäure 5-Fluor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 159) (Mauzelius, *B.* **22**, 1844; *Öf. Sv.* **1889**, 575). Gibt mit konz. Salzsäure (Cl., *Öf. Sv.* **1876**, No. 9, S. 71; **1886**, 312; *Bl.* [2] **26**, 540; *B.* **20**, 72; M., *B.* **20**, 3402; *Öf. Sv.* **1887**, 742) oder mit Kupferchlorür und konz. Salzsäure (M., *Öf. Sv.* **1889**, 560) 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 160). Läßt sich durch Einw. von Bromwasserstoffsäure (Cl., *Öf. Sv.* **1876**, No. 9, S. 71; *Bl.* [2] **24**, 512; [2] **26**, 540) oder durch Kupferbromür in Bromwasserstoffsäure (M., *Öf. Sv.* **1889**, 561) in 5-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 165) überführen. Liefert beim Eintragen in erwärmte 40%ige Jodwasserstoffsäure 5-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 166) (M., *B.* **22**, 2820; *Öf. Sv.* **1889**, 566). Reagiert beim Kochen mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid unter Bildung von 1.5-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 543) (E., *A.* **247**, 353; *B.* **20**, 3186). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 161, 162, 265, 480.

O_2S—O, N:N

4-Chlor-5-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_5O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Kaliumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlen auf das Natriumsalz der 4-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 747) einwirken (Cleve, *Öf. Sv.* **1893**, 188). — Schmutziggelbe Nadeln. — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure und Kupferchlorür 4.5-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 162) (Cl., *Öf. Sv.* **1893**, 188; *Ch. Z.* **17**, 398).

O_2S, N:N, Cl, O

6-Chlor-5-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_5O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 747), Salzsäure und Kaliumnitrit (Cl., *Öf. Sv.* **1893**, 178). — Gelbe Nadeln. Gibt mit Salzsäure und Kupferchlorür 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 163).

O_2S, O, Cl, N:N

6-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Suspension von 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 748) (Forsling, *B.* **20**, 2105). Man läßt gleichzeitig eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und eine wäßr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verd. Salzsäure eintropfen, wobei die salpetrige Säure stets in kleinem Überschuß vorhanden sein muß (Erdmann, *A.* **275**, 279). — Goldgelbe Nadeln oder Prismen (E., *A.* **275**, 279). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) (Claus, *J. pr.* [2] **39**, 315; vgl. Dahl & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* 1, 422). Gibt mit kochender konzentrierter Salzsäure 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 161) (F.; Cleve, *B.* **25**, 2481; Armstrong, Wynne, *Chem. N.* **59**, 188; *B.* **24** Ref., 656). Läßt sich durch Kochen mit Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid in 1.6-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 543) überführen (E., *A.* **275**, 256, 279). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 175.

O—SO_2, N:N

5-Chlor-6-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_5O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt die in Alkohol suspendierte 5-Chlor-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 750) erst mit nitrosen Gasen, dann mit Amylnitrit (Hellström, *Öf. Sv.* **1889**, 112). — Hellgelbe Nadeln. Detoniert nicht unter dem Hammer, verpufft beim Erhitzen auf dem Platin-

O—SO_2, N:N, Cl

Vgl. S. 426 bis 428.

blech. — Gibt beim Kochen mit Kupferchlorür und Salzsäure 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 163) (H., *Öf. Sv.* **1889**, 114; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **59**, 188). Liefert beim Kochen mit absol. Alkohol unter einem Überdruck von 150—200 mm Quecksilber 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 160) (H., *Öf. Sv.* **1889**, 113, 121).

7-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Suspension von 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 750) (FORSLING, *B.* **20**, 2102). — Grüngelbes Pulver. Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) über (F., *B.* **20**, 2102; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 20760; *Frdl.* **1**, 420; DAHL & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* **1**, 421). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 161) (F., *B.* **19**, 1716; **21**, 2802). Gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure und Kupferbromür 7-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 165) (F., *B.* **22**, 619, 1402). Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid 1.7-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 543) (ERDMANN, *A.* **275**, 257). Gibt mit Kalium-äthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) eine Verbindung, aus der durch Verseifung und Oxydation des Produktes mit alkal. Kaliumpermanganatlösung Naphthalin-disulfonsäure-(1.7) (Bd. XI, S. 215) gebildet wird (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 175.

O——SO₂
N:N

3-Nitro-7-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_5O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man verrührt 100 g Ammoniumsalz der 3-Nitro-7-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 752) mit wenig Wasser, gibt Eis zu und läßt 50 ccm konz. Salzsäure, zu 1 Liter verdünnt, und gleichzeitig 26—27 g Natriumnitrit, in 250 ccm Wasser gelöst, unter Umrühren zufließen, filtriert, preßt zwischen Filtrierpapier und läßt 14 Tage im Exsiccator über konz. Schwefelsäure stehen (JACCHIA, *A.* **323**, 121). — Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 6-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 287). Gibt mit kochender konzentrierter Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure 7-Chlor-3-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 169).

O——SO₂
N:N
·NO₂

8-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_6O_3N_2S$, Formel I. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 752) mit Natriumnitrit und Salzsäure in möglichst konzentriert-wäßriger Lösung (ERDMANN, *A.* **247**, 331). — Gelbe Prismen (aus verd. Lösungen). — Geht langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen in Naphthsulton (Formel II; Syst. No. 2675) über; verpufft daher nicht beim Erhitzen (E.). Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung reduziert unter Bildung von 8-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XV, S. 646) (E.). Gibt beim Kochen mit Wasser Naphthsulton (E.). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 60°: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 214. Auch beim Kochen mit verd. Säuren entsteht Naphthsulton (E.). Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid Chlornaphthsulton vom Schmelzpunkt 174—175° (E.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Naphthsulton (E.). Läßt sich durch Behandeln mit Kaliumäthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) und Verseifen des entstandenen Produkts mit Alkalien in Bis-[8-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. XI, S. 276) überführen (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420).

I. N:N·O·SO₂ II. O—SO₂

7-Chlor-8-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{10}H_5O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 754), Kaliumnitrit und Salzsäure (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 79; *Ch. Z.* **17**, 398). — Goldgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Ungewöhnlich beständig. — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver und rauchender Salzsäure 7.8-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 164).

N:N·O·SO₂
Cl

2. ***Diazoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2)*** $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 171).

1-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt zu 250 ccm 13%iger Salzsäure gleichzeitig und gleichmäßig eine Lösung von 60 g des Natriumsalzes der 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 757) und 200 ccm einer 6%igen Natriumnitritlösung unter Eiskühlung fließen (GATTERMANN, *B.* **32**, 1146; vgl. CLEVE, *B.* **24**, 3474; *Öf. Sv.* **1891**, 581). — Grünliche Tafeln. — Gibt in wäßr. Suspension mit der berechneten Menge Zinnchlorür in Salzsäure 1-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XV, S. 646) (CL.). Beim Eintragen in siedende verdünnte Schwefelsäure wird Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 269) gebildet (CL.). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 70° und 80°:

N:N—O
·SO₂

Vgl. S. 426 bis 428.

CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 210. Geht beim Kochen mit Kupferchlorür und konz. Salzsäure in 1-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 179) über (CL.). Liefert mit schwefliger Säure und Kupferpulver in Gegenwart von Salzsäure Naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 421) (G.). Gibt mit äthylxanthogensaurem Kalium den (nicht näher beschriebenen) Äthylxanthogensäureester $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot S \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3K$, aus dem durch Erwärmen und Verseifen mit Alkalien unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Bis-[2-sulfo-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. XI, S. 270) erhalten wird (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **67**, 299; *Ch. Z.* **17**, 882; BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420).

4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 757) in alkoh. Suspension mit Stickstofftrioxyd (CLEVE, *B.* **21**, 3272; *Öf. Sv.* **1888**, 284). — Braungelbe Krystalle mit 2 H_2O. — Liefert beim Kochen mit Wasser Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270) (GATTERMANN, SCHULZE, *B.* **30**, 54). Gibt mit konz. Salzsäure 4-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 179) (C.).

5-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 758) durch Behandlung des Kaliumsalzes mit Natriumnitrit und Salzsäure (ERDMANN, *A.* **275**, 213). — Krystalle. Trocken ziemlich beständig. Zersetzt sich bei ca. 94°. — Gibt beim Kochen mit angesäuertem Wasser Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 274). Liefert beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid 1.6-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 543).

6-Chlor-5-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_5O_3N_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 6-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 760) durch Kaliumnitrit und verd. Salzsäure unter Kühlung (CLEVE, *Öf. Sv.* **1893**, 88). — Dünne Tafeln. — Gibt beim Kochen mit Kupferchlorür und Salzsäure 5.6-Dichlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 182).

8-Nitro-5-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_5O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Nitro-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 760) durch Diazotierung (CASSELLA & Co., D. R. P. 73502; *Frdl.* **3**, 512). — Gelb. Schwer löslich.

6-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Suspension von 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 760) (FORSLING, *B.* **20**, 80). Beim Behandeln des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] **79**, 396). — Gelbes mikrokrystallinisches Pulver. — Läßt sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in 6-Hydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XV, S. 647) überführen (B., SCH.). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 60°: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 215. Gibt mit Kupferchlorür und Salzsäure 6-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 180) (F., *B.* **20**, 80). Liefert mit Kupferbromür und rauchender Bromwasserstoffsäure 6-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 184) (F., *B.* **22**, 1400; *Öf. Sv.* **1889**, 102). Überführung in 6-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 185): HOULDING, *Chem. N.* **59**, 226. Gibt beim Erwärmen mit einer Mischung von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 2.6-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 544) (ERDMANN, *A.* **275**, 280). Liefert mit Kalium-äthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) Äthylxanthogensäure-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-ester (Bd. XI, S. 285), der mit konzentriertem alkoholischem Kali Bis-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-disulfid gibt; aus diesem läßt sich mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure 2-Sulfhydryl-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 285) erhalten (LEUCKART, SÜLLWALD, *J. pr.* [2] **41**, 222). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 172, 174, 176, 177.

7-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 763) mit Natriumnitrit und Salzsäure oder Schwefelsäure (BAYER, DUISBERG, *B.* **20**, 1430; vgl. WEINBERG, *B.* **20**, 2910; ERDMANN, *B.* **21**, 638). — Prismen; in durchfallendem Licht farblos, in auffallendem Licht orangerot (E., *B.* **21**, 638). Schwer löslich in Wasser (B., D.). — Gibt beim Verkochen mit verd. Schwefelsäure Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285) (B., D.). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 60°: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 216. Überführung in 7-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 181): ARMSTRONG, *Chem. N.* **58**, 295; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.*

Vgl. S. 426 bis 428.

59, 189; CLEVE, *B.* 25, 2482; in 7-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 184): SINDALL, *Chem. N.* 60, 58; in 7-Jod-naphthalin-sulfonsäure-(2): A., WY., *Chem. N.* 60, 58. Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid 2.7-Dichlor-naphthalin (Bd. V, S. 544) (E., *A.* 275, 280). Gibt beim Verkochen mit Alkohol Naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 171) (WEI.).

8-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_6O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 765) in absol. Alkohol und Stickstofftrioxyd (CLEVE, *B.* 21, 3265; *Öf. Sv.* 1888, 276). — Rotbraunes Pulver. — Gibt mit Kupferchlorür und Salzsäure 8-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 181) (C., *B.* 25, 2480).

N:N O ·SO2

5-Nitro-8-diazo-naphthalin-sulfonsäure-(2) $C_{10}H_5O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 766) durch Diazotierung (CASSELLA & Co., D. R. P. 73502; *Frdl.* 3, 512). — Gelb. Schwer löslich.

N:N O ·SO2 O2N

3. ***Diazoderivat, von dem es unbestimmt ist, ob es von der Naphthalin-sulfonsäure-(1) oder -(2) abzuleiten ist.***

2.4 - Dichlor - 1 - diazo - naphthalin - sulfonsäure - (x) $C_{10}H_4O_3N_2Cl_2S$ = $C_{10}H_4Cl_2<\substack{SO_2\\N(:N)}>O$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(x) (Bd. XIV, S. 769) durch Diazotierung mit Natriumnitrit und Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153298; *C.* 1904 II, 750). — Blaßgelbe Krystalle. — Beim längeren Stehen in wäßr. Lösung oder beim Erwärmen mit Sodalösung wird das in Orthostellung zur Diazogruppe stehende Chloratom gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht.

2. **Diazoderivat der 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(1[1])** $C_{11}H_{10}O_3S$ = $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

2-Diazo-1-methyl-naphthalin-sulfonsäure (?)-(1[1]), [2-Diazo-naphthyl-(1)]-methan-sulfonsäure (?) $C_{11}H_8O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* 23,7 g [2-Amino-naphthyl-(1)]-methan-sulfonsäure (?) (Bd. XIV, S. 770) werden mit 5,3 g calcinierter Soda in 300 g Wasser gelöst, 6,9 g Natriumnitrit hinzugegeben und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Rühren in 300 ccm verd. Salzsäure (enthaltend 12,8 g HCl) eingegossen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134345; *C.* 1902 II, 919; Höchster Farbw., D. R. P. 163644; *C.* 1905 II, 1564). — Gelb. Ziemlich leicht löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 132431; *C.* 1902 II, 81). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 134345, 135843; *C.* 1902 II, 919; Hö. Fa., D. R. P. 163644.

CH2——SO2 ·N(:N)·O (?)

2. Diazoderivate der Disulfonsäuren.

a) Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

1. Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_6H_6O_6S_2$.

1. ***Diazoderivate der Benzol-disulfonsäure-(1.3)*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 199). Vgl. auch No. 3, S. 577.

4-Diazo-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_4O_6N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 4-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 778) in Alkohol und nitrosen Gasen; man fällt mit Äther (HEINZELMANN, *A.* 188, 176; 190, 226; ZANDER, *A.* 198, 5). — Warzen. — Läßt sich durch Eintragen des Bariumsalzes in salzsaure Zinnchlorürlösung unter Kühlung in 4-Hydrazino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XV, S. 647) überführen (LIMPRICHT, *B.* 21, 3413). Liefert beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 201) (H., *A.* 190, 227; Z., *A.* 198, 10). Gibt beim Erhitzen mit Alkohol unter verstärktem Druck Benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 199) (Z., *A.* 198, 6, 9). — $NH_4C_6H_3O_6N_2S_2$. Nadeln (Z.). — $KC_6H_3O_6N_2S_2$. Prismen oder Nadeln (H., *A.* 188, 176; Z.). — $Ca(C_6H_3O_6N_2S_2)_2 + 2H_2O$. Nadeln (Z.). — $Ba(C_6H_3O_6N_2S_2)_2 + 2H_2O$. Säulen oder Tafeln (H., *A.* 188, 177; Z.). — $Pb(C_6H_3O_6N_2S_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (H., *A.* 188, 177; Z.).

I. SO3H ·SO2 N:N—O   II. O2S ·SO3H O N:N

Vgl. S. 426 bis 428.

5-Brom-4-diazo-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_3O_6N_2BrS_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Behandeln einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5-Brom-4-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 779) mit nitrosen Gasen; man fällt mit Äther + Alkohol (ZANDER, *A.* **198**, 15). — Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Explodiert nicht durch Schlag. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. — $KC_6H_2O_6N_2BrS_2 + 3H_2O$. Prismen.

I. SO_3H; Br; SO_2; N : N—O II. O_2S—O; Br; SO_3H; N : N—

5-Diazo-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_4O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet nitrose Gase in die alkoh. Lösung von 5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 779) und fällt mit Äther (HEINZELMANN, *A.* **188**, 174; vgl. H., *A.* **190**, 223). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösungen zersetzen sich erst beim Erwärmen; verkohlt beim Erhitzen ohne Verpuffung; auf Zusatz von Natronlauge oder Bariumcarbonat zur wäßr. Lösung tritt Zersetzung ein (H., *A.* **188**, 174). — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure 5-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 202) (H., *A.* **188**, 177). — Salze: H., *A.* **188**, 174. — $NH_4C_6H_3O_6N_2S_2$. Nadeln. — $KC_6H_3O_6N_2S_2$. Nadeln. — $Ba(C_6H_3O_6N_2S_2)_2 + 3H_2O$. Tafeln. — $Pb(C_6H_3O_6N_2S_2)_2 + 3H_2O$. Säulen.

O SO_2; N : N; SO_3H

2.4-oder 4.6-Dibrom-5-diazo-benzol-disulfonsäure-(1.3) $C_6H_2O_6N_2Br_2S_2 = C_6HBr_2(SO_3H)<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{N(:N)}>O$ (wurde nur als Kaliumsalz erhalten). — $KC_6HO_6N_2Br_2S_2$. *B.* Entsteht beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung des sauren Kaliumsalzes der 2.4- oder 4.6-Dibrom-5-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 780) (HEINZELMANN, *A.* **188**, 183). Sechsseitige Tafeln. Beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure wird 2.4.5- oder 4.5.6-Tribrom-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 202) gebildet.

2. ***Diazoderivate der Benzol-disulfonsäure-(1.4)*** $C_6H_6O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 202). Vgl. auch No. 3, unten.

2-Diazo-benzol-disulfonsäure-(1.4) $C_6H_4O_6N_2S_2$, Formel III oder IV. Zur Konstitution vgl. G. SCHULTZ, *B.* **39**, 3347. — *B.* Die Salze lassen sich darstellen, indem man in eiskalte wäßrige Lösungen der sauren Salze der 2-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XIV, S. 780) nitrose Gase einleitet (ZANDER, *A.* **198**, 24). — Läßt sich durch Eintragen des Bariumsalzes in salzsaure Zinnchlorürlösung unter Kühlung in 2-Hydrazino-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XV, S. 647) überführen (LIMPRICHT, *B.* **21**, 3412). Gibt mit konz. Bromwasserstoffsäure 2-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XI, S. 203) (Z.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit absol. Alkohol unter Druck entsteht Phenetol-disulfonsäure-(2.5) (Bd. XI, S. 251) (Z.). — $KC_6H_3O_6N_2S_2$. Nadeln (Z.). — $Ba(C_6H_3O_6N_2S_2)_2 + 2H_2O$. Leicht zersetzliche Nadeln (Z.).

III. O_2S O; N : N; SO_3H IV. SO_3H; N : N; O_2S—O

3. ***Diazoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Benzol-disulfonsäure sie abzuleiten sind.***

3-Nitro-1-diazo-benzol-disulfonsäure-(x.x) $C_6H_3O_8N_3S_2 = HO_3S \cdot C_6H_2(NO_2)<\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{N(:N)}>O$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die absolut-alkoholische Suspension der [aus der 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XI, S. 204) durch Schwefelammonium erhältlichen] 3-Nitro-1-amino-benzol-disulfonsäure-(x.x) (Bd. XIV, S. 781) (LIMPRICHT, *B.* **8**, 289). — Rote Flocken. — Liefert beim Kochen mit Wasser die entsprechende Nitro-phenol-disulfonsäure (Bd. XI, S. 252, Zeile 9 v. o.), mit Bromwasserstoffsäure die Brom-nitro-benzol-disulfonsäure (Bd. XI, S. 204, Zeile 14 v. o.), mit absol. Alkohol die Nitro-benzol-disulfonsäure (Bd. XI, S. 204, Zeile 1 v. o.).

3.5-Bis-diazo-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) $C_6H_2O_6N_4S_2$, Formel V oder VI. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in die alkoh. Suspension der 3.5-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XIV, S. 781) (LIMPRICHT, *B.* **8**, 290). — Gelbliches Krystallpulver. — Gibt beim Kochen mit Wasser 1.3-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(2.5 oder 4.5) (Bd. XI, S. 300).

V. O—SO_2; N : N; SO_2; N(: N); O VI. O_2S—O; N : N; N : N; O—SO_2

2. Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_7H_8O_6S_2$.

1. ***Diazoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.4)*** $C_7H_8O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 207).

Vgl. S. 426 bis 428.

6 - Diazo - toluol - disulfonsäure - (3.4) $C_7H_6O_6N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Durch Diazotierung der 6-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.4) (Bd. XIV, S. 782) (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 746). — Gibt mit Kupferchlorür 6-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.4) (Bd. XI, S. 207).

2. ***Diazoderivate der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5)*** $C_7H_8O_6S_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 207).

2 - Diazo - toluol - disulfonsäure - (3.5) $C_7H_6O_6N_2S_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in die mit Eis gekühlte konzentrierte Lösung der 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XIV, S. 782) (HASSE, *A.* **230**, 291) oder in die Mischung der 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) mit wenig Alkohol oder Benzol (NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2992). — Nadeln. Explodiert nicht durch Schlag, verbrennt lebhaft auf dem Platinblech (H.). — Durch Eintragen des Kaliumsalzes in verdünnte salzsaure Zinnchlorürlösung wird (nicht näher beschriebene) 2-Hydrazino-toluol-disulfonsäure-(3.5) gebildet, die bei der Behandlung mit Kupfersulfat Toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 207) liefert (WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 748). Beim Verkochen mit Wasser entsteht 2-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 256) (H.). Mit Kupferchlorür und Salzsäure wird 2-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 208) gebildet (WY., B.), mit Kupferbromür und Bromwasserstoffsäure 2-Brom-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 208) (WY., B.; vgl. H.). Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entsteht 3.5-Dinitro-2-oxy-toluol (Bd. VI, S. 368) (N., WI.). Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht 2-Äthoxy-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 256) (H.). — Salze: HASSE. $KC_7H_5O_6N_2S_2$. Gelbe Prismen. — $Ba(C_7H_5O_6N_2S_2)_2 + 4H_2O$. Tafeln. — $Pb(C_7H_5O_6N_2S_2)_2$. Gelbe tafelförmige Krystalle.

4-Diazo-toluol-disulfonsäure-(3.5) $C_7H_6O_6N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet nitrose Gase in eine alkoh. Lösung von 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XIV, S. 782) und verdunstet die Lösung an der Luft (RICHTER, *A.* **230**, 320; vgl. WYNNE, BRUCE, *Soc.* **73**, 734). Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5), Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure (R.). — Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (R.). — Beim Eintragen des Kaliumsalzes in mäßig verdünnte salzsaure Zinnchlorürlösung entsteht 4-Hydrazino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XV, S. 647) (R.; vgl. W., B.). Durch Verkochen mit Wasser entsteht 4-Oxy-toluol-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 261) (R.; vgl. W., B.). Mit Kupferchlorür und Salzsäure wird 4-Chlor-toluol-disulfonsäure-(3.5) gebildet (Bd. XI, S. 208) (W., B.). Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure entsteht 4-Brom-toluol-disulfonsäure-(3.5), mit Jodwasserstoffsäure 4-Jod-toluol-disulfonsäure-(3.5) (R.; vgl. W., B.). — Salze: R. $KC_7H_5O_6N_2S_2$. Goldgelbe quadratische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_6N_2S_2)_2$. Nadeln. — $Pb(C_7H_5O_6N_2S_2)$. Rote Prismen.

b) Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$.

Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_{10}H_8O_6S_2$.

1. ***Diazoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.3)*** $C_{10}H_8O_6S_2$ = $C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 211). Vgl. auch No. 8, S. 582.

4 - Diazo - naphthalin - disulfonsäure - (1.3) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel V oder VI. *B.* Aus 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 783) mit salpetriger Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 92081; *Frdl.* **4**, 528). — Gelb. — Läßt sich durch Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff in Naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 211) überführen (H. F.). Gibt beim Kochen mit verd. Salpetersäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) (H. F.). Ersatz der zur Diazogruppe orthoständigen Sulfogruppe durch Hydroxyl: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* **1904** II, 1675; **1905** I, 481, 1678.

Vgl. S. 426 bis 428.

5-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Man behandelt das saure Natriumsalz der 5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 783) mit salpetriger Säure und versetzt mit Natriumchlorid, wodurch die Diazoverbindung (als Natriumsalz?) in blaßgelben Nädelchen gefällt wird (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 69555; *Frdl.* **3**, 434).

7-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel III oder IV. *B.* Man löst das saure Kaliumsalz der 7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 784) in Natronlauge und diazotiert mit Salzsäure und Natriumnitrit (CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 216). Man löst 22 kg Bariumsalz der 7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) in 110 kg Wasser, setzt 5 kg Schwefelsäure zu, versetzt das gekühlte Filtrat langsam mit 3,5 kg Natriumnitrit und schließlich mit Natriumchlorid, wodurch die Diazoverbindung (als Natriumsalz?) hellgelb, krystallinisch gefällt wird (GANS & Co., D. R. P. 35019; *Frdl.* **1**, 383). — Läßt sich durch Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff in Naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 211) überführen (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 92; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57910; *Frdl.* **2**, 252). Gibt mit siedender verdünnter Schwefelsäure Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) (G. & Co.). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 60°: C., N. Läßt sich durch Behandlung mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209), Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XI, S. 229) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel 7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Bd. XIV, S. 784.

8-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel V oder VI. *B.* Aus 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 785) durch Diazotierung (BAYER & Co., D. R. P. 75084; *Frdl.* **3**, 430). — Hellgelbe Nädelchen [aus wäßr. Lösung durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) abgeschieden]. Leicht löslich (B. & Co.). — Läßt sich durch Reduktion in die (nicht näher beschriebene) 8-Hydrazino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) überführen, aus der durch Kupfersulfat Naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 211) erhalten wird (B. & Co.). Beim Kochen mit Wasser wird Naphthol-(1)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 279) gebildet (KALLE & Co., D. R. P. 82563; *Frdl.* **4**, 519).

2. ***Diazoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(1.4)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 212). Vgl. auch No. 8, S. 582.

5-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.4) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel VII oder VIII. *B.* 20 kg 5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XIV, S. 786) werden in 300 l Wasser unter Zusatz von Alkali gelöst und die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit 4,2 kg Natriumnitrit, gelöst in der 5-fachen Menge Wasser, diazotiert; aus der erhaltenen Lösung scheidet sich die Diazoverbindung (als Natriumsalz?) beim Zusatz von Kochsalz fast vollständig ab (BAYER & Co., D. R. P. 70857; *Frdl.* **3**, 426; vgl. GATTERMANN, *B.* **32**, 1158). — Läßt sich durch Erhitzen in schwefelsaurer Lösung auf 90—95° unter Stickstoffverlust in die Naphthsultonsulfonsäure der Formel IX (Syst. No. 2906) überführen (B. & Co.; G.).

3. ***Diazoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 212). Vgl. auch No. 8, S. 582.

2-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel X oder XI. *B.* Man diazotiert 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XIV, S. 786), angewandt als saures Natriumsalz, wodurch die Diazoverbindung (als Natriumsalz?) fast farblos, wenig löslich erhalten wird (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 145906; *C.* **1903 II**,

Vgl. S. 426 bis 428.

1099). — Läßt sich durch Behandlung mit Soda (B. A. S. F., D. R. P. 145906), zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie Wasserstoffsuperoxyd (B. A. S. F., D. R. P. 162009; *C.* **1905** II, 730) in 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 591) überführen.

3 - Diazo - naphthalin - disulfonsäure - (1.5) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Man versetzt die angesäuerte Lösung des sauren Natriumsalzes der 3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XIV, S. 786) mit Natriumnitrit, wodurch sich die Diazoverbindung (als Natriumsalz?) in schwach gelblichen Nädelchen ausscheidet, die einmal ausgefallen, in Wasser schwer löslich sind (CASSELLA & Co., D. R. P. 65997; *Frdl.* **3**, 444). — Gibt beim Kochen mit Wasser Naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.8) (Bd. XI, S. 290) (C. & Co.). Liefert mit schwefliger Säure und Kupferpulver in Gegenwart von Salzsäure Naphthalin-sulfinsäure-(2)-disulfonsäure-(4.8) (Bd. XI, S. 421) (GATTERMANN, *B.* **32**, 1146). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 212) (C. & Co.). Läßt sich durch Behandeln mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209), Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (Bd. XI, S. 228) überführen (BAYER & Co., D.R.P. 70296; *Frdl.* **3**, 420).

I. O2S—O; HO3S; ·N:N II. SO3H; ·N:N; O2S—O

3.8 - Bis - diazo - naphthalin - disulfonsäure-(1.5) $C_{10}H_4O_6N_4S_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 3.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XIV, S. 787) mit salpetriger Säure (KALLE & Co., D. R. P. 72665; *Frdl.* **3**, 481; K. & Co., Privatmitteilung). — Gibt mit Kupferchlorür und Salzsäure 3.8-Dichlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 213) (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1980).

III. N:N·O·SO2; ·N:N; O2S—O IV. (N:)N; SO2 O; O; ·N:N; SO2

4. ***Diazoderivate der Naphthalin - disulfonsäure - (1.6)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 213). Vgl. auch No. 8, S. 582.

2 - Diazo - naphthalin - disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel V oder VI. *B.* Salze dieser Säure entstehen beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Suspension der sauren Salze der 2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XIV, S. 787) (FORSLING, *B.* **21**, 3497; *Öf. Sv.* **1888**, 642). — Mit Kupferchlorür und konz. Salzsäure entsteht 2-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 214) (F.). Durch Behandeln mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209), Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat wird Naphthalin-trisulfonsäure-(1.2.6) (Bd. XI, S. 228) erhalten (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — $NH_4C_{10}H_5O_6N_2S_2$. Gleicht dem Kaliumsalz (F.). — $KC_{10}H_5O_6N_2S_2$. Gelbe Tafeln (F.).

V. O2S—O; ·N:N; HO3S· VI. SO3H; ·N:N; O2S·; O

3 - Diazo - naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel VII oder VIII. *B.* Durch Diazotieren der 3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XIV, S. 788), angewandt als saures Natriumsalz (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 1197). — Gibt beim Kochen mit Wasser Naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 290) (BAYER & Co., D. R. P. 77866; *Frdl.* **4**, 595). — Natriumsalz. Gelbe Nädelchen. Mäßig löslich (D., K.).

VII. O2S—O; HO3S·; ·N:N VIII. SO3H; O2S·; ·N:N; O

4-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel IX oder X. *B.* Aus 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XIV, S. 788) durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure (DAHL & Co., D. R. P. 41957, 42440; *Frdl.* **1**, 407, 410; vgl. ERDMANN, *A.* **275**, 221). — Gibt bei der Reduktion die (nicht näher beschriebene) 4-Hydrazino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), aus der sich beim Behandeln mit Kupfersulfat Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 213) bildet (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 94). Liefert beim Verkochen mit Wasser Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279) (D. & Co., D. R. P. 41957). Gibt mit Kupferchlorür und Salzsäure 4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 214) (A., W.). Läßt sich durch Behandeln mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209), Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.4.6) (Bd. XI, S. 230) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 267, 268, 269.

IX. O2S—; HO3S·; O; N:N— X. SO3H; O2S·; O——N:N

Vgl. S. 426 bis 428.

5 - Diazo - naphthalin - disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Durch Diazotieren der 5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XIV, S. 788) (KALLE & Co., D. R. P. 62634; *Frdl.* **3**, 432). — Die Diazoverbindung (Natriumsalz?) bildet schwer lösliche Nadeln (K. & Co.). — Die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe kann leicht durch Hydroxyl ersetzt werden, z. B. schon durch Einw. von Alkaliacetat oder -carbonat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* **1904** II, 1675; **1905** I, 481, 1678). Läßt sich durch Behandeln mit äthylxanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.2.5) (Bd. XI, S. 228) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420).

I. SO_3H; $O_2S \cdot$; O—N : N II. O_2S—; O; $HO_3S \cdot$; N : N—

8-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XIV, S. 789) mit salpetriger Säure (BERNTHSEN, *B.* **22**, 3330; vgl. EWER & PICK, D. R. P. 52724; *Frdl.* **2**, 255). — In Wasser leicht löslich (BE.). — Gibt beim Verkochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser das Sulton der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Formel V; Syst. No. 2906) (BE.). Läßt sich durch Behandeln mit äthylxanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.8) (Bd. XI, S. 229) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). — **Natriumsalz.** *B.* Aus dem Natriumsalz der 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (BE.; vgl. E. & P.). Weiße Nädelchen. Schwer löslich (BE.).

III. N : N · O · SO_2; $HO_3S \cdot$ IV. O · (N :)N; SO_3H; O_2S— V. O — SO_2; $HO_3S \cdot$

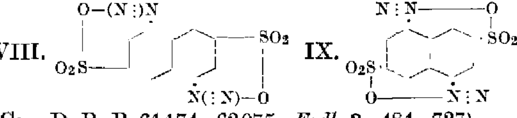
5. ***Diazoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(1.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 8, S. 582.

4 - Diazo - naphthalin - disulfonsäure-(1.7) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel VI oder VII. *B.* Aus 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) (Bd. XIV, S. 790), angewandt als Calciumsalz, mit Natriumnitrit und Säure (ERDMANN, *A.* **275**, 220). — Durch Reduktion und Behandlung des Reduktionsproduktes mit Kupfersulfat entsteht Naphthalin-disulfonsäure-(1.7) (Bd. XI, S. 215) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **62**, 162). Gibt beim Verkochen mit Wasser Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 278) (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* **1**, 408). Liefert mit Kupferchlorür und Salzsäure 4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(1.7) (Bd. XI, S. 215) (A., W.). Läßt sich durch Behandeln mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209), Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.4.6) (Bd. XI, S. 230) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 268, 269. — **Calciumsalz.** Leicht löslich (E.).

VI. O_2S—; $HO_3S \cdot$; O; N(: N)— VII. SO_3H; $O_2S \cdot$; O——N : N

6. ***Diazoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(2.6)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 8, S. 582.

4.8 - Bis - diazo - naphthalin - disulfonsäure-(2.6) $C_{10}H_4O_6N_4S_2$, Formel VIII oder IX. *B.* Beim Diazotieren der 4.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XIV, S. 791) mit Natriumnitrit und Salzsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 61174, 62075; *Frdl.* **3**, 484, 727). — Gelb. Unlöslich. Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel 4.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Bd. XIV, S. 791.



7. ***Diazoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(2.7)*** $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$ (Bd. XI, S. 216). Vgl. auch No. 8, S. 582.

1 - Diazo - naphthalin - disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel X oder XI. *B.* Durch Diazotieren der 1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XIV,

X. N : N—O; $HO_3S \cdot$; $\cdot SO_2$ XI. O——N : N; $O_2S \cdot$; $\cdot SO_3H$

S. 792) (KALLE & Co., D. R. P. 62634; *Frdl.* **3**, 431, 432). — Die Diazoverbindung (Natriumsalz ?) bildet leicht lösliche Nadeln. — Liefert durch Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216).

3-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel I oder II. *B.* Aus 3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XIV, S. 792) durch Diazotieren mit Salzsäure und Natriumnitrit (CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 217). — Läßt sich durch Reduktion mit Zinnchlorür und Kochen des Reduktionsproduktes mit Kupfersulfat in Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) überführen (PFITZINGER, DUISBERG, *B.* **22**, 398). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 60°: C., N. Gibt mit Kupferchlorür und Salzsäure 3-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 217) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **61**, 92). Läßt sich durch Behandeln mit äthylxanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209), Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(2.3.6) (Bd. XI, S. 230) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* **3**, 420; A., W., *Chem. N.* **67**, 299).

4-Diazo-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) $C_{10}H_6O_6N_2S_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die abgekühlte alkoholische Lösung von 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XIV, S. 792); man fällt mit Äther (ALÉN, *Öf. Sv.* **1883**, No. 8, S. 10; *B.* **17** Ref., 436). — Gelbe Nadeln mit 3 H_2O; leicht löslich in Wasser (AL.). — Liefert durch Austausch der Diazogruppe gegen Wasserstoff Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* **71**, 254). Läßt sich durch Kochen mit Wasser in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277) überführen (FREUND, D. R. P. 27346; *Frdl.* **1**, 431; TÄUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins [Berlin 1896], S. 53). Gibt beim Ersatz der Diazogruppe durch Chlor nach dem SANDMEYERschen Verfahren 4-Chlor-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 217) (AR., W.). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Bd. XIV, S. 792.

8. ***Diazoderivat, von dem es unbestimmt ist, von welcher Naphthalindisulfonsäure es abzuleiten ist.***

1.5-Bis-diazo-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) $C_{10}H_4O_6N_4S_2 = C_{10}H_4\left[\begin{matrix}\cdot N(:N)\\ \cdot SO_2\end{matrix}>O\right]_2$. *B.* Beim Diazotieren der 1.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) (Bd. XIV, S. 793) (FISCHESSER & Co., D. R. P. 79577; *Frdl.* **4**, 566, 567). — Gelb. Mäßig löslich.

c) Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

1. Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_6S_2$.

1. ***Diazoderivate der Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 218).

4.4'-Bis-diazo-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), 4.4'-Tetrazo-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_6O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 25 g Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794) unter Zutropfen von Natronlauge in Wasser, fügt 10,2 g Natriumnitrit hinzu und gibt zu der Lösung unter Eiskühlung allmählich verd. Schwefelsäure, die durch Verdünnen von 30 ccm konz. Schwefelsäure mit dem 6-fachen Volumen Wasser erhalten wird (LIMPRICHT, *A.* **261**, 321; vgl. BALENTINE, *A.* **202**, 351; ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 572). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unbeständig (B.). — Gibt beim Eintragen in salzsaure Zinnchlorürlösung 4.4'-Dihydrazino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XV, S. 647) (L.). Gibt beim Verkochen mit Wasser 4.4'-Dioxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 309) (L.; vgl. BRUNNEMANN, *A.* **202**, 349). Liefert mit konz. Bromwasserstoffsäure 4.4'-Dibrom-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 219) (LIMPRICHT, RODATZ, *B.* **14**, 1360). Läßt sich durch Einw. von Alkohol und Kupferpulver in Diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 218) überführen (L.). Über die Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel Benzidin-disulfonsäure-(2.2'), Bd. XIV, S. 795.

Vgl. S. 426 bis 428.

x.x' - Dibrom - 4.4' - bis - diazo - diphenyl - disulfonsäure - (2.2'), x.x' - Dibrom-4.4' - tetrazo - diphenyl - disulfonsäure - (2.2') $C_{12}H_4O_6N_4Br_2S_2 = \left[-C_6H_2Br<\substack{SO_2\\N(:N)}>O\right]_2$. *B.* Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine kalt gehaltene wäßr. Lösung von x.x'-Dibrom-benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 795) (JORDAN, *A.* **202**, 370). — Gelbe Säulen mit 4 H_2O. Verpufft bei 90°. Entwickelt beim Erhitzen mit Wasser Stickstoff.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-bis-diazo-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), x.x.x'.x'-Tetra-brom - 4.4' - tetrazo - diphenyl - disulfonsäure - (2.2') $C_{12}H_2O_6N_4Br_4S_2 = \left[-C_6HBr_2<\substack{SO_2\\N(:N)}>O\right]_2$. *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in eine kalte wäßrige Lösung von x.x.x'.x'-Tetrabrom-benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 795) (JORDAN, *A.* **202**, 366). — Gelbe Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***Diazoderivat der Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')*** $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 219).

4.4'-Bis-diazo-diphenyl-disulfonsäure-(3.3'), 4.4'-Tetrazo-diphenyl-disulfonsäure-(3.3') $C_{12}H_6O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der Benzidin-disulfonsäure-(3.3') (Bd. XIV, S. 795) durch 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit und Salzsäure (SCHULTZ, KOHLHAUS, *B.* **39**, 3342). — Hellbraune Prismen. — Gibt in alkoh. Suspension mit Kupferpulver Diphenyl-disulfonsäure-(3.3') (Bd. XI, S. 219). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel Benzidin-disulfonsäure-(3.3') (Bd. XIV, S. 796).

O—SO₂ O₂S—O
N:N·C₆H₃—C₆H₃·N:N

2. Diazoderivate der Disulfonsäuren $C_{14}H_{14}O_6S_2$.

1. ***Diazoderivat der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 221).

4.4' - Bis - diazo - 3.3' - dimethyl - diphenyl - disulfonsäure-(6.6'), 4.4'-Tetrazo-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') $C_{14}H_{10}O_6N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XIV, S. 796) wird in verd. Natronlauge gelöst und mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (ELBS, WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **66**, 565) oder verd. Schwefelsäure (HELLE, *A.* **270**, 362; vgl. LIMPRICHT, *A.* **261**, 321) versetzt. — Nadeln mit 1 H_2O. Verpufft bei 86° (H.). Kaum löslich in kaltem Wasser (H.). — Liefert beim Kochen mit viel Wasser 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XI, S. 310) (H.). Wird beim Eintragen in eine kochende Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure in 4.4'-Dichlor-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure (6.6') (Bd. XI, S. 221) übergeführt (H.). Gibt mit Kupferpulver in Alkohol 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XI, S. 221) (H.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. im Artikel o-Tolidin-disulfonsäure-(6.6'), Bd. XIV, S. 797. Verwendung zur Erzeugung von farbigen photographischen Bildern: FEER, D. R. P. 53455; *Frdl.* **2**, 558.

CH₃ CH₃
N:N·C₆H₂—C₆H₂·N:N
O—SO₂ O₂S—O

2. ***Diazoderivat der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(x.x')*** $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_3H$.

4.4' - Bis - diazo - 3.3' - dimethyl - diphenyl - disulfonsäure - (x.x'), 4.4' - Tetrazo-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(x.x') $C_{14}H_{10}O_6N_4S_2 = \left[-C_6H_2(CH_3)<\substack{SO_2\\N(:N)}>O\right]_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(x.x') (Bd. XIV, S. 797) durch Diazotierung (GRIESS, DUISBERG, *B.* **22**, 2474; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* **2**, 406). — Unlöslich in Wasser (G., D.).

d) Diazoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-16}O_6S_2$.

4' - Nitro - 4 - diazo - stilben - disulfonsäure - (2.2') $C_{14}H_9O_8N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Diazotieren der 4'-Nitro-4-amino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 798) (WAHL, *Bl.* [3] **29**, 349). — Unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien.

SO₃H O₂S—O
O₂N·C₆H₃·CH:CH·C₆H₃·N:N

Vgl. S. 426 bis 428.

3. Diazoderivate der Trisulfonsäuren.

Diazoderivate der Trisulfonsäuren $C_{10}H_8O_9S_3$.

1. ***Diazoderivat der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 228).

6-Diazo-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) $C_{10}H_6O_9N_2S_3 = (HO_3S)_2C_{10}H_4<{SO_2 \atop N(:N)}>O$. *B.* Aus 6-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (Bd. XIV, S. 800) durch Diazotierung (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* 4, 578). — Wird durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) in gallertartigen Flocken ausgesalzen.

2. ***Diazoderivat der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 229).

7-Diazo-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) $C_{10}H_6O_9N_2S_3 = (HO_3S)_2C_{10}H_4<{SO_2 \atop N(:N)}>O$. *B.* Aus 7-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XIV, S. 800) durch Diazotierung (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 2154). — Wird durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) in hellgelben Nädelchen gefällt (D., K.). — Läßt sich über die (nicht näher beschriebene) 7-Hydrazino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) in der üblichen Weise in die Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XI, S. 229) überführen (D., K.). Geht bei Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produkts und Oxydation des Verseifungsprodukts mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (Bd. XI, S. 231) über (BAYER & Co., D. R. P. 70296; *Frdl.* 3, 420).

3. ***Diazoderivate der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 229).

2-Diazo-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) $C_{10}H_6O_9N_2S_3 = (HO_3S)_2C_{10}H_4<{SO_2 \atop N(:N)}>O$. *B.* Aus dem sauren Natriumsalz der 2-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XIV, S. 801) durch Diazotierung (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* 4, 545). — Sehr leicht löslich, schwer aussalzbar.

4-Diazo-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) $C_{10}H_6O_9N_2S_3 = (HO_3S)_2C_{10}H_4<{SO_2 \atop N(:N)}>O$. *B.* 42,7 Tle. des Dinatriumsalzes der 4-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XIV, S. 801) werden in 150 Tln. Wasser gelöst, die Lösung mit 12,5 Tln. Salzsäure (D: 1,16) versetzt, und 7 Tle. Natriumnitrit, gelöst in 15 Tln. Wasser, zugegeben; sofort beginnt die Diazoverbindung (als Natriumsalz?) sich abzuscheiden (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440; *C.* **1904** II, 1675). — Durch Einw. von Acetaten oder Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien sowie von Alkalinitriten wird die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt (B. A. S. F., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* **1904** II, 1675; **1905** I, 481, 1678).

5-Diazo-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) $C_{10}H_6O_9N_2S_3 = (HO_3S)_2C_{10}H_4<{SO_2 \atop N(:N)}>O$. *B.* Aus 5-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XIV, S. 802) durch Diazotierung (CASSELLA & Co., D. R. P. 75432; *Frdl.* 3, 485). — Farblos. Ziemlich löslich in Wasser; mit Natriumchlorid (als Natriumsalz?) ausfällbar.

6-Diazo-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) $C_{10}H_6O_9N_2S_3 = (HO_3S)_2C_{10}H_4<{SO_2 \atop N(:N)}>O$. *B.* Aus dem sauren Natriumsalz der 6-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XIV, S. 802) durch Diazotierung (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* 4, 545). — Sehr leicht löslich. Läßt sich durch Sättigen ihrer nicht zu verdünnten Lösung mit Natriumchlorid (als Natriumsalz?) aussalzen.

4. ***Diazoderivat der Naphthalin-trisulfonsäure-(2.3.6)*** $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$ (Bd. XI, S. 230).

7-Diazo-naphthalin-trisulfonsäure-(2.3.6) $C_{10}H_6O_9N_2S_3 = (HO_3S)_2C_{10}H_4<{SO_2 \atop N(:N)}>O$. *B.* Aus 7-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(2.3.6) (Bd. XIV, S. 802) durch Diazotierung

Vgl. S. 426 bis 428.

(Dressel, Kothe, *B.* **27**, 1201; Bayer & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* **4**, 545). — Läßt sich durch Behandlung mit Zinnchlorür und Kochen des Produkts mit Kupfersulfat in Wasser in Naphthalin-trisulfonsäure-(2.3.6) (Bd. XI, S. 230) überführen (D., K.; B. & Co.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (Bd. XI, S. 291) (D., K.; B. & Co.) — Saures Natriumsalz. Gelbliche Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (D., K.; B. & Co.). Aus der wäßr. Lösung durch Natriumchlorid aussalzbar (B. & Co.).

4. Diazoderivat einer Tetrasulfonsäure.

2 - Diazo - naphthalin - tetrasulfonsäure - (1.3.6.7) $C_{10}H_6O_{12}N_2S_4$ = $(HO_3S)_3C_{10}H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{N(:N)}{>}O$. *B.* Aus 2-Amino-naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (Bd. XIV, S. 803) durch Diazotierung (Bayer & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* **4**, 544). — Leicht löslich; aus der wäßr. Lösung durch Sättigen mit Natriumchlorid (als Natriumsalz?) fällbar.

K. Diazo-oxy-sulfonsäuren.

Die Anhydroverbindungen solcher Diazo-oxy-sulfonsäuren, welche die Hydroxylgruppe in o- oder p-Stellung zur Diazogruppe enthalten, können durch Wasser-Abspaltung zwischen der Diazoniumhydroxyd- und der Hydroxylgruppe oder zwischen der Diazoniumhydroxyd- und der Sulfogruppe entstehen; so z. B. wird 2-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (gelb) als Diazophenol-sulfonsäure bezw. Chinondiazid-sulfonsäure (s. Formel I), dagegen 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (farblos) als inneres Diazoniumsalz (s. Formel II) aufgefaßt (vgl. Morgan, Tomlins, *Soc.* **111** [1917], 498). Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. auch Battegay, Wolff, *Bl.* [4] **33** [1923], 1488; Batt., Schmidt, *Bl.* [4] **41**, [1927], 206; J. Schmidt, Maier, *B.* **64** [1931], 768; vgl. ferner die Angaben auf S. 520.

I. O; :N₂; SO₃H   II. OH; ·SO₂; N:N—O

1. Diazoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Diazoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Diazoderivate von Sulfonsäuren des Oxybenzols (Phenols) C_6H_6O = $C_6H_5 \cdot OH$.

1 - Oxy - benzol - sulfonsäure - (2) - diazoniumhydroxyd - (4) $C_6H_6O_5N_2S$ (Formel III) bezw. seine Anhydroform, **4 - Diazo - phenol - sulfonsäure - (2)** $C_6H_4O_4N_2S$ [1]). Die freie 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) besitzt nach Morgan, Tomlins, *Soc.* **111** [1917], 499 die Konstitution gemäß Formel IV, ihre Salze die Konstitution gemäß Formel V. — *B.* 4-Diazophenol-sulfonsäure-(2) entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser ange-

III. OH; ·SO₃H; N:N·OH   IV. OH; ·SO₂; N:N—O   V. O; ·SO₃Me (Me = Metall); N₂

riebene 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 806) (Bennewitz, *J. pr.* [2] **8**, 52). Entsteht auch beim Erwärmen von 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit Harnstoff und Salpetersäure (Be., *J. pr.* [2] **8**, 53; G. Schultz, Stäble, *J. pr.* [2] **69**, 341). — 4-Diazophenol-sulfonsäure-(2) krystallisiert aus Wasser in farblosen irisierenden Täfelchen der Zusammensetzung $C_6H_4O_4N_2S + H_2O$ (Be.; vgl. Mo., T., *Soc.* **111**, 499; Rodionow, Matwejew, *B.* **57** [1924], 1713, 1714). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (Be.). Ver-

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben oben.

Vgl. S. 426 bis 428.

bindet sich nicht mit Säuren; liefert mit Ammoniak ein in gelben Blättern krystallisierendes Salz; die Verbindungen mit anderen Basen sind sehr unbeständig (BE.). Wasserstoff, in saurer Lösung entwickelt, spaltet die 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) sehr leicht in Ammoniak und 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (BE.). Durch Erhitzen mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° entsteht Phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234) (POST, *B.* **8**, 1549).

1-Methoxy-benzol-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_7H_8O_5N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **4-Diazo-anisol-sulfonsäure-(2)** $C_7H_6O_4N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 <\frac{SO_2}{N(:N)}> O$. *B.* Man läßt eine Lösung von 1,4 g Natriumhydroxyd, 3,5 g 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 807) und 1,4 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser unter Eiskühlung in 30 ccm 20%iger Schwefelsäure tropfen; bei längerem Stehen scheidet sich 4-Diazo-anisol-sulfonsäure-(2) aus (BAUER, *B.* **42**, 2110). — Fast farblose rechteckige Tafeln und Prismen (aus siedendem Wasser + wenig Salzsäure). Verpufft bei 191°, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, spurenweise in Eisessig und Ameisensäure, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Ist sehr empfindlich gegen Alkali; färbt sich mit Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff sofort braun; auch die wäßr. Lösung färbt sich beim Erwärmen braun. Gibt mit β-Naphthol in alkal. Lösung einen blutroten Farbstoff.

6-Chlor-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_5O_5N_2ClS$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Chlor-4-diazo-phenol-sulfonsäure-(2)** $C_6H_3O_4N_2ClS$[1]. *B.* Man suspendiert 6-Chlor-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 810) in eiskaltem Wasser, leitet salpetrige Säure ein und fällt aus der Lösung die 6-Chlor-4-diazo-phenol-sulfonsäure-(2) durch Einleiten von Chlorwasserstoff (KOLLREPP, *A.* **234**, 29). — 6-Chlor-4-diazo-phenol-sulfonsäure-(2) krystallisiert in glänzenden Säulen der Zusammensetzung $C_6H_3O_4N_2ClS + 3H_2O$ (aus Wasser durch Salzsäure). Wird bei 100° wasserfrei, bräunt sich bei 130° und verpufft schwach bei 170°. Unlöslich in Alkohol und Äther. Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe; wird aus der wäßr. Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Sehr wenig löslich in Eisessig. Reagiert sauer. Wird von Bromwasser zerlegt in Schwefelsäure und 6-Chlor-2-brom-4-diazo-phenol (S. 529). — $AgC_6H_2O_4N_2ClS + 2H_2O$. Gelbe Tafeln. — $Ba(C_6H_2O_4N_2ClS)_2 + 7^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln, erhalten aus der wäßr. Lösung der freien Säure und Bariumchlorid. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

OH
Cl· ·SO3H
N:N·OH

Diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2')-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') $C_{12}H_{10}O_8N_4S_3$ (Formel I) bezw. seine Anhydroform, **4.4'-Bis-diazo-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2')** $C_{12}H_6O_6N_4S_3$ (Formel II). *B.* 4.4'-Bis-diazo-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') scheidet sich aus beim Eingießen einer mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzten Lösung des Alkalisalzes der 4.4'-Diamino-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 810) in überschüssige verdünnte Salzsäure unter Eiskühlung (O. SCHMIDT, *B.* **39**, 613). — Bronzefarbene

I. HO3S SO3H
HO·(N:)N·C6H3·S·C6H3·N(:N)·OH

II. O—SO2 O2S—O
N:N·C6H3·S·C6H3·N:N

lichtempfindliche Blättchen der Zusammensetzung $C_{12}H_6O_6N_4S_3 + ^1/_2H_2O$. Verpufft bei 120—123°; unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; sehr beständig gegen Wasser, Äthylalkohol und Methylalkohol (O. SCH.). Löslich in konz. Salpetersäure; beim Einlaufen dieser Lösung in Wasser bildet sich die Anhydroverbindung zurück (O. SCH.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 192890, 193413; *Frdl.* **9**, 310, 311; *C.* **1908** I, 502.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_6H_6O_5N_2S$ (Formel III) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2)** $C_6H_4O_4N_2S$ (Formel IV). *B.* Scheidet sich aus bei langsamem Hinzufügen einer Natriumnitritlösung (70 g in 1 Liter) zu einer mit Eis gekühlten Suspension von 10 g 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 810) in ca. 100 ccm Wasser und 12 ccm Salzsäure (D: 1,19) (ANDRÉ, Dissertation [Bonn 1909], S. 23). — Gelbe Nadeln. — Liefert bei der Behandlung mit Zinnchlorürlösung 5-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XV, S. 648). Kuppelt sich in Gegenwart von Alkalien mit sich selbst zu einem rotgelben, in Wasser ziemlich

III. OH
HO·(N:)N· ·SO3H

IV. OH
N:N· ·SO2
—O—

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

schwer, in Alkohol unlöslichen Farbstoff. Die Kombination mit β-Naphthol gibt einen rotgelben schwer löslichen Farbstoff, mit 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) einen krystallisierten, in Wasser mit orangegelber Farbe leicht löslichen, in Alkohol unlöslichen Farbstoff.

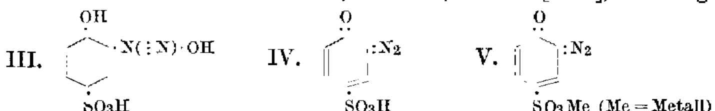
1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_6O_5N_2S$ (Formel I) bezw. seine Anhydroform, **4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(3)** $C_6H_4O_4N_2S$[1] (Formel II). *B.* Man behandelt 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 812) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit in der Wärme; beim Erkalten scheidet sich 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(3) aus (G. SCHULTZ, STÄBLE, *J. pr.* [2] **69**, 339). Entsteht auch beim Behandeln von 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) mit verd. Salpetersäure (G. SCH., ST., *J. pr.* [2] **69**, 341). — Farblose Tetraeder oder Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_4O_4N_2S + H_2O$. Wird bei 110° wasserfrei. F: 189° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Eisenchlorid erzeugt eine rotgelbe Farbe. — Wird durch Zinnchlorür + Salzsäure zu 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) reduziert. Beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 180° wird Hydrochinon gebildet.

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_6H_6O_5N_2S$ (s. nebenst. Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-phenol-sulfonsäure-(3)** $C_6H_4O_4N_2S$[1]. *B.* Beim Diazotieren von 6-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 813) mit Natriumnitrit erhält man eine intensiv gelbe Lösung, die nach einigem Stehen oder beim Aussalzen die Diazoverbindung in grünlich grauen Nadeln abscheidet (CASSELLA & Co., D. R. P. 197496; *Frdl.* **9**, 148; *C.* **1908** I, 1656). — Gibt beim Verkochen mit Alkohol Phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 239).

4-Chlor-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_6H_5O_5N_2ClS$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4-Chlor-6-diazo-phenol-sulfonsäure-(3)** $C_6H_3O_4N_2ClS$[1]. *B.* Man diazotiert 4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 814); auf Zusatz von Natriumchlorid oder von überschüssiger Salzsäure scheidet sich die Diazoverbindung in hellgelben, leicht löslichen Nadeln aus (BAYER & Co., D. R. P. 194935; *Frdl.* **9**, 149; *C.* **1908** I, 1115).

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3)-bis-diazoniumhydroxyd-(4.6) $C_6H_6O_6N_4S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4.6-Bis-diazo-phenol-sulfonsäure-(3), 4.6-Tetrazo-phenol-sulfonsäure-(3)**[1] $C_6H_4O_5N_4S$(?) oder $C_6H_2O_4N_4S$(?). *B.* Man löst 26,8 kg Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XIV, S. 780) mit 10,8 kg Soda in Wasser, versetzt mit 17 kg Natriumnitrit und läßt die 4—5%ige Lösung bei 15° in eine Mischung von 80 kg Salzsäure (20° Bé) mit 400 l Wasser laufen; die Diazoverbindung scheidet sich zum Teil in gelben Kryställchen aus (Höchster Farbw., D. R. P. 158532; *Frdl.* **8**, 140; *C.* **1905** I, 705).

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_6H_6O_5N_2S$ (Formel III) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4)** $C_6H_4O_4N_2S$[1]) (Formel IV). Besitzt als freie Säure und in Salzform nach MORGAN, TOMLINS, *Soc.* **111** [1917], 498 die gleiche Kon-



stitution, und zwar entsprechend Formel IV bezw. V. — *B.* 2-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4) entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in mit Wasser angeriebene 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 814) (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] **8**, 53). — Hellgelbe Nadeln der Zusammensetzung $C_6H_4O_4N_2S + H_2O$; verliert das Krystallwasser beim Erwärmen auf 80°, ohne die Farbe zu verändern (MORGAN, TOMLINS, *Soc.* **111**, 498, 502). In Wasser weit löslicher als die 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 585) (B.). Verkochung mit Alkohol ergibt

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) (CASSELLA & Co., D. R. P. 197496; *Frdl.* **9**, 148). Kuppelt sich in alkal. Lösung mit β-Naphthol zu Azofarbstoffen (GRIESS, D. R. P. 3224; *Frdl.* **1**, 357). Über die Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. ferner die Angaben im Artikel 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4), Bd. XIV, S. 814.

1-Phenoxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{12}H_{10}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-diphenyläther-sulfonsäure-(4)** $C_{12}H_8O_4N_2S = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \lt\begin{smallmatrix}SO_2\\N(:N)\end{smallmatrix}\gt O$. *B.* Man läßt in eine mit 6,9 Tln. Natriumnitrit versetzte, abgekühlte Lösung von 29 Tln. des Natriumsalzes der 2-Amino-1-phenoxy-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 814) in 400 Tln. Wasser unter Rühren etwa 40 Tle. Salzsäure (20° Bé) tropfen; die Diazoverbindung scheidet sich als gelblicher, pulveriger in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag ab (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156156; *Frdl.* **8**, 718; *C.* **1904** II, 1674).

1-p-Toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{13}H_{12}O_7N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)** $C_{13}H_{10}O_6N_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3 \lt\begin{smallmatrix}SO_2\\N(:N)\end{smallmatrix}\gt O$. *B.* Beim Behandeln von 2-Amino-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 815) mit salpetriger Säure erhält man die in schwach-gelblichen nahezu unlöslichen Krystallen sich ausscheidende Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 195226; *Frdl.* **9**, 146; *C.* **1908** I, 1224).

3.6-Dichlor-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_6H_4O_5N_2Cl_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **3.6-Dichlor-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4)** $C_6H_2O_4N_2Cl_2S$ [1]). *B.* Man diazotiert 2.4.5-Trichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 692) mit Natriumnitrit und Salzsäure und digeriert die entstandene 2.4.5-Trichlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) mit wäßr. Natriumacetat- oder Natriumdicarbonatlösung, worauf sich die Diazoverbindung als Natriumsalz in gelben Krystallen abscheidet (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 139327; *Frdl.* **6**, 897; *C.* **1903** I, 747; NOELTING, BATTEGAY, *B.* **39**, 81). — Wird durch salzsaure Kupferchlorürlösung in 2.3.6-Trichlor-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 244) übergeführt (N., BAT.).

[Formel: OH; Cl; N(:N)·OH; Cl; SO3H]

6-Nitro-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_6H_5O_7N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Nitro-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4)** $C_6H_3O_6N_3S$ [1]). *B.* Man behandelt 4-Chlor-5-nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 695) mit Natriumnitrit und Salzsäure und läßt die entstandene 4-Chlor-5-nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 561) in wäßr. Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat oder Natriumacetat stehen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141750; *Frdl.* **7**, 99; *C.* **1903** I, 1324). — Über die Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel 6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4), Bd. XIV, S. 816.

[Formel: OH; O2N; N(:N)·OH; SO3H]

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(3) $C_6H_6O_5N_2S$ (Formel I) bezw. seine Anhydroform, **3-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4)** $C_6H_4O_4N_2S$. Besitzt nach MORGAN, TOMLINS, *Soc.* **111** [1917], 500 die Konstitution entsprechend Formel II. *B.* 3-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4) scheidet sich aus, wenn man 6 g des Natriumsalzes der 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 816) in wenig Wasser löst, mit der berechneten Menge Salzsäure versetzt und unter Kühlung 25,8 ccm Natriumnitritlösung (70 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser) hinzufügt (ANDRÉ, Dissertation [Bonn 1909], S. 18; vgl. auch OEHLER, D. R. P. 71230, 74111; *Frdl.* **3**, 58, 647). — Farblose Krystalle (aus Wasser) der Zusammensetzung $C_6H_6O_5N_2S + H_2O$; zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung (M., T., *Soc.* **111**, 500, 505). Schwer löslich (OE.). Beim Erhitzen mit Alkohol und Kupferpulver bis zum Sieden entsteht Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) (A.).

[Formeln: I. OH; N(:N)·OH; SO3H — II. OH; N:N; O2S—O]

1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-bis-diazoniumhydroxyd-(2.6) $C_6H_6O_6N_4S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2.6-Bis-diazo-phenol-sulfonsäure-(4), 2.6-Tetrazo-phenol-sulfonsäure-(4)** [1]) $C_6H_4O_5N_4S$ (?) oder $C_6H_2O_4N_4S$(?). *B.* Durch Behandeln von 2.6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV,

[Formel: OH; HO·(N:)N; N(:N)·OH; SO3H]

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

S. 817) (Höchster Farbw., D. R. P. 147880, 148212; *Frdl.* **7**, 393; *C.* **1904** I, 135, 487) oder von 2.6-Diamino-anisol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 817) (H. F., D. R. P. 148085; *Frdl.* **7**, 98; *C.* **1904** I, 135) mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht die leicht lösliche, intensiv gelbe Mono-diazo-Verbindung; bei nicht zu großer Verdünnung scheidet sich die Bis-diazo-Verbindung (Tetrazo-Verbindung) zum Teil in Krystallen ab (H. F., D. R. P. 148085). — Kann mit 1 oder 2 Mol β-Naphthol oder anderen Azofarbstoffkomponenten gekuppelt werden (H. F., D. R. P. 147880, 148212).

1 - Oxy - benzol - disulfonsäure - (x.x) - diazoniumhydroxyd - (4) $C_6H_6O_8N_2S_2$ = $HO\cdot C_6H_2(SO_3H)_2\cdot N(:N)\cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **4-Diazo-phenol-disulfonsäure-(x.x)** $C_6H_4O_7N_2S_2$ [1]). *B.* Man diazotiert das saure Natriumsalz der [4-Amino-phenol]-α-disulfonsäure (Bd. XIV, S. 818) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit; aus der Lösung wird durch Natriumchlorid das Natriumsalz der 4-Diazo-phenol-disulfonsäure-(x.x) gefällt (Geigy & Co., D. R. P. 65236, 81109; *Frdl.* **3**, 57; **4**, 798). Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von nitrosen Gasen in das mit wenig Wasser angerührte saure Kaliumsalz der [4-Amino-phenol]-α-disulfonsäure; man fällt die Lösung mit Alkohol (Wilsing, *A.* **215**, 238). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (G. & Co., D. R. P. 65236). — $(KO_3S)_2C_6H_2ON_2 + H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser (W.). Liefert beim Kochen mit Wasser das Kaliumsalz der γ-Hydrochinon-disulfonsäure (Bd. XI, S. 301) (W.).

2. Diazoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-1-methyl-benzols (o-Kresols) $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1¹)-diazoniumhydroxyd-(5?) $C_7H_8O_5N_2S$ (Formel I) bezw. seine Anhydroform, „**5(?)-Diazo-2-oxy-benzylsulfonsäure**" $C_7H_6O_4N_2S$ [1]).

I. $CH_2\cdot SO_3H$; $\cdot OH$; (?) $HO\cdot(N:)N\cdot$ II. $CH_2\cdot SO_2$; $\cdot O$; (?) $H_2N\cdot$

B. Die Anhydroverbindung scheidet sich ab beim Versetzen einer verdünnt salzsauren Lösung von Aminobenzylsulton (Formel II) (Syst. No. 2913) mit Natriumnitrit (Marckwald, Frahne, *B.* **31**, 1862). — Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Alkohol.

b) Diazoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O$.

Diazoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$.

1. *Diazoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins (α-Naphthols)* $C_{10}H_8O = C_{10}H_7\cdot OH$.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (Formel III) bezw. seine Anhydroform, **4-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2)** $C_{10}H_6O_4N_2S$ [1]) (Formel IV). *B.*

III. OH; $\cdot SO_3H$; $N(:N)\cdot OH$ IV. O; $\cdot SO_3H$; N_2

4-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) entsteht, wenn man in eine Suspension von feuchter 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 822) in Alkohol nitrose Gase leitet (Seidel, *B.* **25**, 427). — Schwefelgelbe Nadeln von der Zusammensetzung $C_{10}H_6O_4N_2S + H_2O$. Wird im Exsiccator wasserfrei, nimmt aber an der Luft das Wasser wieder auf. Verpufft bei 160°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Gibt mit überschüssiger Kalilauge ein in orangefarbenen Nadeln krystallisierendes Kaliumsalz. Bei längerem Stehen der alkoh. Lösung oder beim Erhitzen mit konz. Kalilauge färbt sich die Lösung purpurrot.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2?)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2?)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Bei Einw. von salpetriger Säure auf 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2?) (Bd. XIV, S. 822) erhält man die leicht zersetzliche

OH; $\cdot SO_3H(?)$; $HO\cdot(N:)N$

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

Diazoverbindung, die sich aus konzentrierteren Lösungen in goldgelben Blättchen ausscheidet und sich in viel Wasser mit intensiv grüngelber Farbe löst (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 68564; *Frdl.* **3**, 486; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 73276; *Frdl.* **3**, 491). — Gibt mit kalter Sodalösung eine schwärzliche, dann weinrote Färbung (B. A. S. F.).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 823) erhält man mit salpetriger Säure die in orangegelben Nädelchen krystallisierende Diazoverbindung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 73276; *Frdl.* **3**, 489). — Gibt mit kalter Sodalösung eine violette, beim Erwärmen schmutzigrote Färbung mit grüner Fluorescenz.

OH; $\cdot SO_3H$; HO·(N:)N

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (Formel I) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. Besitzt nach Battegay, Wolff, *Bl.* [4] **33** [1923], 1492 wahrscheinlich die Konstitution entsprechend Formel II. *B.* Durch Diazotierung von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 823) erhält man die in hellgelben Nadeln krystallisierende Diazoverbindung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 73276; *Frdl.* **3**, 490). — Reagiert neutral (Batt., W.). Gibt mit kalter Sodalösung weinrote, beim Erwärmen violettschwarze Färbung (B. A. S. F.).

I. OH; HO·(N:)N·; $\cdot SO_3H$ II. OH; N:N·; $\cdot SO_2$; O

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(7) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **7-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Man erhält die Diazoverbindung durch Versetzen einer Lösung von 120 g 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 828) in 400 ccm Wasser und 75 g krystallisierter Soda mit 300 ccm 20%iger Salzsäure und Eintragen (unter Eiskühlung) einer Lösung von 40 g Natriumnitrit in die entstandene Suspension (Täuber, Walder, *B.* **29**, 2268, 2269; vgl. auch Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 68564; *Frdl.* **3**, 487). — Schwer lösliche citronengelbe Nadeln (T., W.). — Gibt bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 7-Hydrazino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XV, S. 648) (T., W.). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 80°: Cain, Nicoll, *Soc.* **83**, 218. Liefert bei der Einw. von wäßr. Alkali oder Alkalicarbonat infolge Kupplung mit sich selbst einen tiefblauen Farbstoff $[C_{10}H_6O_4N_2S]_x$ (s. u.) (T., W.; Kaufler, Karrer, *B.* **40**, 3268; vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 609). Beim Kochen mit Alkohol entsteht Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57910; *Frdl.* **2**, 252, 563).

OH; HO·(N:)N·; $\cdot SO_3H$

Verbindung $[C_{10}H_6O_4N_2S]_x$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Alkali oder Alkalicarbonat auf 7-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (T., W., *B.* **29**, 2268; Kau., Karr., *B.* **40**, 3268; vgl. H. F., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 609). — Tiefblauer Farbstoff. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Ätzalkalien; wird durch konz. Schwefelsäure nicht verändert (T., W.). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. F.) oder mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in wäßriger neutraler Lösung (Kau., Karr.) 2.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 832). — $[NaC_{10}H_5O_4N_2S]_x$ (Kau., Karr.). — $[Ba(C_{10}H_5O_4N_2S)_2]_x$. Fast unlöslich in Wasser (Kau., Karr.).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 832) erhält man mit salpetriger Säure die gelbe, sehr wenig lösliche Diazoverbindung (Cassella & Co., D. R. P. 68462; *Frdl.* **3**, 674; Bayer & Co., D. R. P. 80853; *Frdl.* **4**, 557). Löst sich in wäßr. Alkalien mit violetter Farbe (Ca. & Co., D. R. P. 70780; *Frdl.* **3**, 457).

HO·(N:)N OH; $\cdot SO_3H$

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_6O_4N_2S$[1]). *B.* Man diazotiert 12 kg 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 833) in 60 l Wasser unter Zusatz von 2 kg Kupfersulfat mit 3,5 kg Natriumnitrit unter Kühlung und fällt aus der schwach angesäuerten Lösung durch Natriumchlorid das

OH; ·N(:N)·OH; SO_3H

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

Natriumsalz der Diazoverbindung; aus der wäßr. Lösung des Natriumsalzes werden durch Salzsäure gelbliche Nadeln gefällt (Geigy & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 642, 644; *C.* **1906** II, 476). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 182852; *Frdl.* **8**, 659; *C.* **1907** II, 764; Kalle & Co., D. R. P. 190693; *Frdl.* **8**, 1377; *C.* **1907** II, 2008. — Natriumsalz. Goldglänzende gelbe Nadeln. Löst sich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 833) entsteht durch Diazotierung die dunkelgelbe, in Wasser etwas lösliche Diazoverbindung (Dahl & Co., D. R. P. 70285; *Frdl.* **3**, 480).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 834) erhält man mit salpetriger Säure die in gelben irisierenden Blättchen krystallisierende Diazoverbindung (Bayer & Co., D. R. P. 75055; *Frdl.* **3**, 453).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_6O_4N_2S$[1]. *B.* Man diazotiert 12 kg 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 834) unter Zusatz von 800 g Kupferchlorid; aus der angesäuerten Lösung wird durch Bariumchlorid das Bariumsalz der 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) gefällt (Geigy & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 642, 644; *C.* **1906** II, 476). — Läßt sich durch Salpeterschwefelsäure in ein Nitroderivat (gelbes Krystallpulver) überführen (Kalle & Co., D. R. P. 176619; *Frdl.* **8**, 653; *C.* **1906** II, 1746). Überführung in höher sulfurierte Produkte: K. & Co., D. R. P. 176620; *Frdl.* **8**, 653; *C.* **1906** II, 1745. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 182852; *Frdl.* **8**, 645, 662; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 145906; *Frdl.* **7**, 401; *C.* **1903** II, 1099; vgl. G. & Co., D. R. P. 182852; *Frdl.* **8**, 662; *C.* **1907** II, 764. — Bariumsalz. Grünlichgelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit goldgelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (Formel I) bezw. seine Anhydroform, **3-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_6O_4N_2S$ (Formel II). *B.* Aus 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 835) erhält man durch Diazotierung eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung (Bayer & Co., Deutsche Patentanmeldung F 8070 [1895]; *Frdl.* **4**, 593).

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Die Diazoverbindung entsteht aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 835) mit salpetriger Säure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 73276; *Frdl.* **3**, 490). — Orangerote Prismen, relativ leicht löslich; mit kalter Sodalösung entsteht eine schmutzig rotblaue Färbung (B. A. S. F., D. R. P. 73276). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Cassella & Co., D. R. P. 94288; *Frdl.* **4**, 716; Bayer & Co., D. R. P. 198102; *Frdl.* **9**, 385; *C.* **1908** I, 1864.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (Formel III) bezw. seine Anhydroform, **3-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)** $C_{10}H_6O_4N_2S$ (Formel IV). *B.* Die schwachgelbe Diazoverbindung scheidet sich aus bei der Einw. von salpetriger Säure auf 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 836) (Kalle & Co., D. R. P. 94079; *Frdl.* **4**, 602; *C.* **1898** I, 227).

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Durch Diazotierung von 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) [hergestellt durch Schmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) (Bd. XIV, S. 788) mit Alkali] entsteht eine gelbe schwer lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 82676; *Frdl.* **4**, 574).

OH
HO_3S·
HO·(N:)N

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Durch Diazotierung von 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 837) erhält man eine orangegelbe schwer lösliche Diazoverbindung (CA. & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* **4**, 559).

HO·(N:)N OH
HO_3S·

4-Nitro-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-diazonium-hydroxyd-(2) $C_{10}H_7O_7N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4-Nitro-2-diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_5O_6N_3S$ [1]). *B.* Man behandelt eine wäßr. Lösung von 32,6 kg 4-Nitro-2-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 837) und 6 kg Soda mit 7 kg Natriumnitrit und 25 kg Salzsäure; die Diazoverbindung scheidet sich in gelben Krystallen aus (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 189513; *Frdl.* **9**, 362; *C.* **1907** II, 2006).

OH
HO_3S· ·N(:N)·OH
NO_2

2-Nitro-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-diazoniumhydr-oxyd-(4) $C_{10}H_7O_7N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydro-form, **2-Nitro-4-diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_5O_6N_3S$ [1]). *B.* Man verreibt 10 g 2-Nitro-4-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 837) mit 100 ccm absol. Alkohol, versetzt mit 15 g rauchender Salzsäure und gibt zu der zum Sieden erhitzten Mischung 7 g Isoamylnitrit; aus der Lösung scheidet sich die Anhydroverbindung als hellgelbes Pulver oder bei längerem Stehen in bräunlichen Krystallen ab (FINGER, *J. pr.* [2] **79**, 443). — Sehr leicht löslich in Wasser. Liefert beim Erhitzen mit absol. Alkohol unter Zusatz von Kupferpulver 2-Nitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 275).

OH
HO_3S· ·NO_2
N(:N)·OH

1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 837) erhält man durch Diazotierung eine dunkelbraune, schwer lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* **4**, 559).

HO·(N:)N OH
HO_3S·

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.5)-diazoniumhydr-oxyd-(8) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Man löst 34,1 kg wasserfreies saures Natriumsalz der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) (Bd. XIV, S. 839) in der zur Bildung des Dinatriumsalzes nötigen Menge Sodalösung, versetzt mit 6,3 kg Natriumnitrit, säuert mit Salzsäure an und fällt die Diazoverbindung (als Natriumsalz?) mit Natriumchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 125696; *Frdl.* **6**, 867; *C.* **1901** II, 1187).

HO·(N:)N OH
·SO_3H
HO_3S

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5)-diazoniumhydr-oxyd-(6) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Durch Diazotierung von 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XIV, S. 839) (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* **4**, 579). — Wird durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) orangegelb gefällt (B. & Co., D. R. P. 80878); wird durch Sodalösung violettrot gefärbt (B. & Co., D. R. P. 80878). Einw. von Kupferchlorür liefert 6-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 277) (B. & Co., D. R. P. 96768; *Frdl.* **4**, 845).

OH
HO·(N:)N· ·SO_3H
HO_3S

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Durch Diazotierung von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XIV, S. 839) (B. & Co., D. R. P. 80741; *Frdl.* **4**, 564). — Wird durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) in gelben Nadeln gefällt; wird durch Soda schmutzig blauviolett gefärbt (B. & Co., D. R. P. 80741). Verwendung für Azofarbstoffe: CASSELLA & Co., D. R. P. 94288; *Frdl.* **4**, 716; LEONHARDT & Co., D. R. P. 108546; *Frdl.* **5**, 498; *C.* **1900** I, 1183; BAYER & Co., D. R. P. 198102; *Frdl.* **9**, 385; *C.* **1908** I, 1864.

HO·(N:)N OH
SO₃H
HO₃S

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]). *B.* Man mischt 17 kg in 200 l Wasser aufgeschlämmtes saures Natriumsalz der 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 840) mit einer Lösung von 6,5 kg Kupfersulfat und 3,5 kg Natriumnitrit in 50 l Wasser und fällt aus der angesäuerten Lösung mit Natriumchlorid das saure Natriumsalz der 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 643; *C.* **1906** II, 474). — Saures Natriumsalz. Goldgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

OH
·N(:N)·OH
HO₃S· ·SO₃H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-diazoniumhydroxyd-(7) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **7-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 840) durch Diazotierung (Höchster Farbw., D. R. P. 53023; *Frdl.* **2**, 283). — Ist (als Natriumsalz?) hellgelb, schwer löslich.

OH
HO·(N:)N·
HO₃S· ·SO₃H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 840) durch Diazotierung (CASSELLA & Co., D. R. P. 67062; *Frdl.* **3**, 466). — Bildet (als Natriumsalz?) gelbe Nadeln, sehr wenig löslich (C. & Co., D. R. P. 84952; *Frdl.* **4**, 577). Geschwindigkeit der Zersetzung in verd. Salzsäure bei 80°: CAIN, NICOLL, *Soc.* **83**, 219. Durch Einw. von Natriumsulfitlösung, Behandlung des mit Essigsäure angesäuerten Reaktionsproduktes mit Zinkstaub und Aufkochen des Fitrats mit Salzsäure erhält man 8-Hydrazino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XV, S. 649) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 94632; *Frdl.* **4**, 620). Wird durch Alkalien infolge Kupplung mit sich selbst violett gefärbt; durch Reduktion des entstandenen Farbstoffs mit Zinnchlorür + Salzsäure wird 2.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 843) gebildet (Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* **4**, 610). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 186, 187, 188, 189; BAYER & Co., D. R. P. 198102, 202117; *Frdl.* **9**, 384, 389; *C.* **1908** I, 1864; II, 1224.

HO·(N:)N OH
HO₃S· ·SO₃H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Durch Diazotierung von 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XIV, S. 843) (OEHLER, D. R. P. 158147; *Frdl.* **8**, 634; *C.* **1905** I, 706). — Wird durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) ausgefällt. — Gibt mit Soda eine rötlichviolette Färbung.

OH
HO₃S·
HO·(N:)N· ·SO₃H

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]). *B.* Man diazotiert 17 kg saures Natriumsalz der 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XIV, S. 843) in 200 l Wasser in Gegenwart von 2 kg Kupfersulfat, säuert die Lösung an, filtriert und fällt mit Natriumchlorid das saure Natriumsalz der 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 643, 644; *C.* **1906** II, 474). — Saures Natriumsalz. Bräunliches Pulver. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe.

HO₃S OH
·N(:N)·OH
·SO₃H

---

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Durch Diazotierung von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XIV, S. 844) (CASSELLA & Co., D. R. P. 108848; *Frdl.* **5**, 504; *C.* **1900** I, 1214). — Bildet (als Natriumsalz?) hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]. *B.* Man läßt Natriumnitrit auf das saure Natriumsalz der 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XIV, S. 844) bei Gegenwart eines Kupfersalzes einwirken und fällt aus der angesäuerten Lösung mit Natriumchlorid das saure Natriumsalz der 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 643, 644; *C.* **1906** II, 474). — Saures Natriumsalz. Gelbes, krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]. *B.* Man mischt eine Lösung von 17 kg saurem Natriumsalz der 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) (Bd. XIV, S. 844) in 200 l Wasser mit einer Lösung von 3 kg Kupfersulfat und 3,5 kg Natriumnitrit, säuert an und fällt mit Natriumchlorid das saure Natriumsalz der 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) (G. & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 643, 644; *C.* **1906** II, 474). — Saures Natriumsalz. Grünlichgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe.

1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Aus dem sauren Natriumsalz der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) (Bd. XIV, S. 845) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit; man fällt aus der Lösung die Diazoverbindung mit Natriumchlorid (als Natriumsalz?) rotgelb aus (DRESSEL, KOTHE, *B.* **27**, 2141; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 77703; *Frdl.* **4**, 749). — Gibt mit Sodalösung eine schmutzig gelbbraun gefärbte Flüssigkeit (D., K.).

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.5.7)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_{11}N_2S_3$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7)** $C_{10}H_6O_{10}N_2S_3$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) (Bd. XIV, S. 845) in salzsaurer Lösung bezw. Suspension erhält man durch Natriumnitrit die rotgelbe, leicht lösliche Diazoverbindung (BAYER & Co., D. R. P. 84597; *Frdl.* **4**, 563). Wird durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) gefällt. — Gibt mit Sodalösung vorübergehend Blaufärbung, die in Gelbbraun übergeht.

1-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{10}H_8O_{11}N_2S_3$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8)** $C_{10}H_6O_{10}N_2S_3$[1]. *B.* Man behandelt 11 kg Dinatriumsalz der 2-Amino-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XIV, S. 845), in 100 l Wasser suspendiert, mit 1,8 kg Natriumnitrit unter Zusatz von 1 kg Kupfersulfat und fällt aus der angesäuerten Lösung durch Natriumchlorid das saure Natriumsalz der Diazoverbindung aus (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 643, 644; *C.* **1906** II, 474). — Saures Natriumsalz. Rötlichgelb, wenig krystallinisch. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe.

2. ***Diazoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins (β-Naphthols)*** $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(7) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **7-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3)**

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

$C_{10}H_6O_4N_2S$. Vgl. auch 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(x)-diazoniumhydroxyd-(7) auf S. 597. — *B.* Durch Diazotierung von 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 846) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 63956; *Frdl.* **3**, 491). — Ist (als Natriumsalz?) gelb, krystallinisch, schwer löslich.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (Formel I) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)** $C_{10}H_6O_4N_2S$ (Formel II). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl.: KALLE & Co., D. R. P. 175593; *Frdl.* **8**, 648; *C.* **1906** II, 1700; BATTEGAY, J. SCHMIDT, *Bl.* [4] **41** [1927], 205; J. SCHMIDT, MAIER, *B.* **64** [1931], 768, 778 [1]). — *B.* Man mischt eine eisgekühlte Aufschlämmung von 12 kg 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 846) in 50 l Wasser mit einer konz. Lösung von 1 kg Kupfersulfat und läßt eine konz. Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit zufließen; man fällt aus der Lösung die 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 641, 644; *C.* **1906** II, 475; vgl. B., J. SCH., *Bl.* [4] **41** [1927], 205). Man läßt in ein Gemisch von 24 Tln. 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) und einer Lösung von 15 Tln. Natriumchlorid in 200 Tln. Wasser eine Lösung von 7 Tln. Natriumnitrit in 20 Tln. Wasser fließen und fällt mit Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 189179; *Frdl.* **8**, 654; *C.* **1907** II, 1563). Bei der Einw. von Zinknitrit, Quecksilbernitrit oder Nickelnitrit (oder von Natriumnitrit und der äquivalenten Menge löslicher Zink-, Quecksilber- oder Nickelsalze) auf 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) bezw. deren Salze erhält man das Zink-, Quecksilber- oder Nickelsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (K. & Co., D. R. P. 175593, 176618, 178621, 178936; *Frdl.* **8**, 648, 649, 650, 651; *C.* **1906** II, 1699; **1907** I, 437). 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) entsteht auch aus 1-Diazo-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (s. u.) beim Stehen der wäßr. Lösung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *Frdl.* **8**, 679; *C.* **1907** I, 1714). — Gelbliche Nadeln (aus wäßr. Lösung durch Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser (GEI. & Co., D. R. P. 171024; KA. & Co., D. R. P. 175593; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 6-Nitro-1-diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (s. u.) (GEI. & Co., D. R. P. 164665; *Frdl.* **8**, 647; *C.* **1906** I, 108). Läßt sich mit sulfierenden Mitteln (rauchender Schwefelsäure) in ein höher sulfiertes Produkt überführen (K. & Co., D. R. P. 176618; *Frdl.* **8**, 652; *C.* **1906** II, 1745). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 29, 180, 181; GEI. & Co., D. R. P. 171024, 173011, 177925, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666, 668, 671; *C.* **1906** II, 1468, 1793; **1907** I, 1713; II, 764; K. & Co., D. R. P. 188645, 195228; *Frdl.* **8**, 676, 1379; *C.* **1907** II, 1570; **1908** I, 1228. — Natriumsalz. Goldgelbe Prismen oder Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (K. & Co., D. R. P. 175593; *Frdl.* **8**, 648; *C.* **1906** II, 1700). — $Zn(C_{10}H_5O_4N_2S)_2 + 6H_2O$ (J. SCHMIDT, MAIER, *B.* **64**, 773). Wird beim Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 60° wasserfrei (J. SCH., M.). Metallglänzende Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser selbst in der Hitze (K. & Co., D. R. P. 175593; *Frdl.* **8**, 648; *C.* **1906** II, 1700).

I. N(:N)·OH, ·OH, SO_3H II. N_2, :O, SO_3H

2-Acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{12}H_{10}O_6N_2S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5(SO_3H)\cdot N(:N)\cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)** $C_{12}H_8O_5N_2S = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5{<}^{SO_2}_{N(:N)}{>}O$. *B.* Durch Diazotieren von 1-Amino-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 846) mit Natriumnitrit und Salzsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *Frdl.* **8**, 679; *C.* **1907** I, 1714). — Gelbe Krystalle. Die wäßr. Lösung gibt beim Stehen 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4).

6-Nitro-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_7O_7N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Nitro-1-diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)** [2]) $C_{10}H_5O_6N_3S$ [1]). *B.* Man trägt 24 kg pulverisierte 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) allmählich in 75 kg konz. Schwefelsäure ein und läßt ein Gemisch von 11 kg 60%iger Salpetersäure und 22 kg Schwefelsäuremonohydrat langsam bei 0 bis 5° zufließen; nach 4-stdg. Rühren, wobei die Temperatur auf 15° steigen darf, gießt man auf 100 kg Eis, worauf sich die 6-Nitro-1-diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) ausscheidet (GEIGY & Co., D. R. P. 164665; *Frdl.* **8**, 647; *C.* **1906** I, 108). — Schwach gelbe Krystalle (aus Wasser

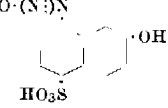
N(:N)·OH, ·OH, O_2N·, SO_3H

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

[2]) Die Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von RUGGLI, KNAPP, MERZ, ZIMMERMANN, *Helv. chim. Acta* **12**, 1035 bewiesen.

Vgl. S. 426 bis 428.

durch Schwefelsäure oder Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. Verpufft beim Erhitzen. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 169683; *Frdl.* **8**, 673; *C.* **1906** I, 1721.



2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 847) erhält man durch Diazotierung die hellgelbe, schwer lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 75066; *Frdl.* **3**, 476). — Färbt sich mit Sodalösung violett.

N(:N)·OH
·OH
HO3S·

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)** $C_{10}H_6O_4N_2S$[1]. *B.* Man mischt 12 kg 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 847) in 100 l Wasser mit einer Lösung von 800 g Kupferchlorid und diazotiert unter Eiskühlung mit 3,5 kg Natriumnitrit; aus der filtrierten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung fällt man mit Bariumchloridlösung das Bariumsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 641, 644; *C.* **1906** II, 474). — 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) wird durch Salpeterschwefelsäure in ein Nitroderivat (gelbliches, krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Pulver) übergeführt (KALLE & Co., D. R. P. 176619; *Frdl.* **8**, 653; *C.* **1906** II, 1746). Sulfurierung: K. & Co., D. R. P. 176620; *Frdl.* **8**, 652; *C.* **1906** II, 1745). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1713; II, 764; KALLE & Co., D. R. P. 188645, 190693; *Frdl.* **8**, 676, 1377; *C.* **1907** II, 1570, 2008. — Bariumsalz. Goldgelbes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser (G. & Co., D. R. P. 171024).

HO·(N:)N
·OH
HO3S·

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIV, S. 848) erhält man mit salpetriger Säure die gelbe sehr wenig lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 57007, 58352; *Frdl.* **3**, 545, 671). — Gibt beim Verkochen mit Alkohol Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282).

N(:N)·OH
HO3S·
·OH

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_6O_4N_2S$[1]. *B.* Man behandelt eine Aufschlämmung von 12 kg 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 849) in 100 l Wasser mit 800 g Kupferchlorid und 3,5 kg Natriumnitrit unter Eiskühlung und fällt aus der angesäuerten und filtrierten Lösung mit Bariumchlorid das Bariumsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 641, 644; *C.* **1906** II, 474). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1714; II, 764. — Bariumsalz. Hellbräunliches, krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser mit schwach bräunlicher Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

HO3S·
·OH
·N(:N)·OH

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **3-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_6O_4N_2S$[1]. *B.* Aus 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 849) und salpetriger Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* **2**, 285). — Rotorangefarbene (H. F.) Krystalle (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 68564; *Frdl.* **3**, 487). — Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 185.

HO3S·
·OH
HO·(N:)N

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Durch Diazotierung von 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 850) erhält man eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co, D. R. P. 82676; *Frdl.* **4**, 572).

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)** $C_{10}H_6O_4N_2S$[1]). *B.* Man behandelt eine Mischung von 12 kg 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 850) in 100 l Wasser und einer Lösung von 800 g Kupferchlorid mit 3,5 kg Natriumnitrit unter Eiskühlung; beim Ansäuern der filtrierten Lösung fällt 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) aus (GEIGY & Co., D. R. P. 171024, *Frdl.* **8**, 641, 644; *C.* **1906** II, 474). — Weißlichgelbes, krystallinisches Pulver. Wird durch Salzsäure aus der wäßr. Lösung in Form von blaßgelben Nadeln gefällt; leicht löslich in Wasser mit blaßgelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1713; II, 764.

HO3S N(:N)·OH ·OH

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 850) erhält man eine goldgelbe, sehr wenig lösliche Diazoverbindung (DALL & Co., D. R. P. 68232; *Frdl.* **3**, 478).

HO3S ·OH HO·(N:)N

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_{10}H_8O_5N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Aus 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 850) erhält man mit salpetriger Säure eine in hellgelben Nadeln krystallisierende, in kaltem Wasser beinahe unlösliche Diazoverbindung (JACCHIA, *A.* **323**, 125).

HO3S ·OH HO·(N:)N·

2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(x)-diazoniumhydroxyd-(7) $C_{10}H_8O_5N_2S = HO \cdot C_{10}H_5(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **7-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(x)** $C_{10}H_6O_4N_2S$. *B.* Durch Diazotierung von 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(x) (Bd. XIV, S. 851) erhält man eine in gelben Nadeln krystallisierende, in Wasser sehr wenig lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 131526; *Frdl.* **6**, 218; *C.* **1902** I, 1382). — Wird durch Soda violett gefärbt.

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]). *B.* Man behandelt 17 kg saures Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 851) in 100 l Wasser unter Zusatz von 1 kg Kupfersulfat mit Natriumnitrit, säuert die Lösung an und fällt mit Natriumchlorid das saure Natriumsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 642, 644; *C.* **1906** II, 474). Durch Behandlung des sauren Natriumsalzes der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) bei Gegenwart von Zinksulfat und Zinkhydroxyd in Wasser mit Natriumnitrit erhält man das Zinksalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (KALLE & Co., D. R. P. 195228; *Frdl.* **8**, 1380; *C.* **1908** I, 1228). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1713; II, 764. — Saures Natriumsalz. Rötlichgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

N(:N)·OH ·OH HO3S· ·SO3H

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)-diazoniumhydroxyd-(7) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **7-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. Vgl. auch 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)-diazoniumhydroxyd-(7) auf S. 599. — *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XIV, S. 851) durch Diazotierung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 75142; *Frdl.* **3**, 492). — Ist (als Natriumsalz?) braunrot, schwer löslich.

HO·(N:)N· ·OH HO3S· ·SO3H

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]). *B.* Man versetzt 17 kg saures Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-

N(:N)·OH HO3S· ·OH ·SO3H

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

disulfonsäure-(3.7) (Bd. XIV, S. 851) in 100 l Wasser mit einer vorher durch Soda neutralisierten Lösung von 400 g wasserfreiem Eisenchlorid und diazotiert unter Kühlung mit 3,5 kg Natriumnitrit; aus der angesäuerten Lösung fällt man mit Bariumchloridlösung das Bariumsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Geigy & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 642, 644; *C.* **1906** II, 474). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1713; II, 764. — Bariumsalz. Grünlichgelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser mit rötlichgelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Aus 5-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XIV, S. 851) erhält man eine leicht lösliche Diazoverbindung (Cassella & Co., D. R. P. 84952; *Frdl.* **4**, 576). — Wird durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) gefällt. Färbt sich mit Alkalien violett.

HO_3S · $\cdot OH$ · $\cdot SO_3H$ · $HO\cdot(N:)N$

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]. *B.* Man rührt 17 kg saures Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XIV, S. 852) mit 60 l Wasser an, fügt 600 g Eisenchlorür und etwas Eis zu und vermischt langsam mit einer Lösung von 3,5 kg Natriumnitrit; aus der angesäuerten Lösung wird durch Bariumchloridlösung das Bariumsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) gefällt (Geigy & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 641, 644; *C.* **1906** II, 474). Man mischt 68,2 kg saures Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) (in Pastenform) mit einer Lösung von 60 kg Zinksulfat in 90 l Wasser, aus der zuvor ein Teil des Zinks durch 12 kg 25%iges Ammoniak als Zinkhydroxyd gefällt wurde, und fügt eine Lösung von 14 kg Natriumnitrit in 80 l Wasser hinzu; nach Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich auf Zusatz von Natriumchlorid das Zinksalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) aus (Kalle & Co., D. R. P. 195228; *Frdl.* **8**, 1380; *C.* **1908** I, 1228). Durch Versetzen einer Lösung von 32 Tln. 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) und 10 Tln. Soda in 1500 Tln. Wasser mit 150 Tln. 10%iger Schwefelsäure und Diazotieren mit der berechneten Menge Natriumnitrit bei 0 bis 5° erhält man eine gelblichbraune Lösung, aus der man durch Zusatz von Natriumchlorid die (nicht ganz reine) Diazoverbindung (als Natriumsalz?) ausfällt (K. & Co., D. R. P. 184477; *Frdl.* **8**, 651; *C.* **1907** II, 435). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1713; II, 764; K. & Co., D. R. P. 171667, 188645, 195228, 195322; *Frdl.* **8**, 676, 677, 1380; **9**, 354; *C.* **1906** II, 643; **1907** II, 1570; **1908** I, 1228, 1229. — Bariumsalz. Rötlich blaßgelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (G. & Co., D. R. P. 171024). — Zinksalz. Gelbe Krystalle (K. & Co., D. R. P. 195228).

$N(:N)\cdot OH$ · $\cdot OH$ · HO_3S · SO_3H

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]. *B.* Man versetzt eine Aufschlämmung von 17 kg saurem Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XIV, S. 852) in 300 l Wasser bei Gegenwart von Kupfersulfat oder Kupferchlorid mit Natriumnitrit; aus der Lösung scheidet sich das saure Natriumsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) aus (Geigy & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 641, 644; *C.* **1906** II, 474). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1713; II, 764. — Saures Natriumsalz. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

$N(:N)\cdot OH$ · HO_3S · $\cdot OH$ · SO_3H

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$[1]. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf das saure Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XIV, S. 852) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Kupferchlorid; aus der angesäuerten Lösung wird mit Bariumchlorid das Bariumsalz

HO_3S · $N(:N)\cdot OH$ · $\cdot OH$ · HO_3S

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

der 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) gefällt (G. & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 642, 644; *C.* **1906**, II, 474). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1713; II, 764. — Bariumsalz. Gelbes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser mit gelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)-diazoniumhydroxyd-(7) $C_{10}H_8O_8N_2S_2$ = $HO\cdot C_{10}H_4(SO_3H)_2\cdot N(:N)\cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **7-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(x.x)** $C_{10}H_6O_7N_2S_2$. *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(x.x) (Bd. XIV, S. 852) durch Diazotierung (CASSELLA & Co., D. R. P. 131526; *Frdl.* **6**, 218; *C.* **1902** I, 1382). — Ist (als Natriumsalz ?) gelb, schwer löslich.

2-Oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)-diazoniumhydroxyd-(1) $C_{10}H_8O_{11}N_2S_3$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **1-Diazo-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)** $C_{10}H_6O_{10}N_2S_3$[1]. *B.* Man versetzt ein Gemisch von 11 kg Dinatriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XIV, S. 853) in 100 l Wasser mit 1,8 kg Natriumnitrit und 1 kg Kupfersulfat; aus der angesäuerten Lösung wird mit Natriumchlorid das saure Natriumsalz der 1-Diazo-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) gefällt (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *Frdl.* **8**, 642, 644; *C.* **1906** II, 474). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 171024, 181326, 183331; *Frdl.* **8**, 666; *C.* **1907** I, 1326; II, 764. — Saures Natriumsalz. Bräunlichgelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit tiefgelber Farbe (G. & Co., D. R. P. 171024).

HO_3S N(:N)·OH
·OH
HO_3S· ·SO_3H

2. Diazoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.

a) Diazoderivat einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O_2$.

1.3-Dioxy-benzol-disulfonsäure-(4.6)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_6H_6O_9N_2S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-resorcin-disulfonsäure-(4.6)** $C_6H_4O_8N_2S_2$[1]. *B.* Man versetzt eine mit Salzsäure angesäuerten Lösung des sauren Kaliumsalzes der 2-Amino-resorcin-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XIV, S. 858) mit der wäßr. Lösung der äquivalenten Menge Kaliumnitrit; aus der eingeengten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Kaliumsalz aus (ULZER, *M.* **9**, 1131; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 104498; *Frdl.* **5**, 532; *C.* **1899** II, 924). — Sehr beständig gegen kochendes Ätzkali; gibt damit eine purpurrote Lösung (U.). Verbindet sich mit Azofarbstoffkomponenten, z. B. mit α-Naphthylamin nur bei langem Digerieren bei erhöhter Temperatur (50—100°) (B. A. S. F.). Verwendung zur Darstellung von violett- bis blauschwarzen Azofarbstoffen: B. A. S. F. — $K_2C_6H_2O_8N_2S_2$. Orangefarbene Krystalle.

OH
HO_3S· ·N(:N)·OH
·OH
SO_3H

b) Diazoderivat einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_2$.

1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)-diazoniumhydroxyd-(8) oder **1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)-diazoniumhydroxyd-(8)** $C_{10}H_8O_6N_2S$ (Formel I oder II)

I. HO·(N:)N OH
HO_3S· ·OH

II. HO·(N:)N OH
HO· ·SO_3H

bezw. Anhydroformen, **8-Diazo-1.3-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)** oder **8-Diazo-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)** $C_{10}H_6O_5N_2S$. *B.* Beim Diazotieren der 8-Amino-

[1]) Zur Konstitution der Diazo-oxy-sulfonsäuren vgl. die Angaben auf S. 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

1.3-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) oder 8-Amino-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 858) erhält man eine braune, leicht lösliche Diazoverbindung, die durch Natriumchlorid (als Natriumsalz?) gefällt wird (BAYER & Co., D. R. P. 75097; *Frdl.* **3**, 475).

L. Diazo-oxo-sulfonsäuren.

3-Diazo-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) $C_7H_4O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotieren von 3-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 861) (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 64736; *Frdl.* **3**, 157; *A.* **294**, 381). — Hellgelbe Prismen. Sehr wenig löslich. Beim Eintragen in siedende verdünnte Schwefelsäure entsteht 3-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 345). Beim Kochen mit Methylalkohol bildet sich 3-Methoxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4).

CHO · N : N · O₂S O

5-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{14}H_6O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 5-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XV, S. 63) (WACKER, *B.* **35**, 668, 2597). Durch Diazotierung von 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 866) in saurer Lösung mit Natriumnitrit (W.; vgl. FROBENIUS, HEPP, *B.* **40**, 1050). — Hellgelbes, schwer lösliches Pulver. Verpufft bei 142° (W.). Reagiert mit wäßr. Ammoniak oder Ammoniumcarbonat unter Bildung von 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (W.). — Die wäßr. Suspension der 5-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(2) gibt bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat das Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-diazohydroxylamid-(5) (S. 740) (W.). Mit Hydrazin entsteht ein Kupplungsprodukt, das beim Verkochen mit Schwefelsäure 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 871) liefert (W.). Liefert in wäßr. Suspension mit kohlensaurem Methylamin Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-diazomethylamid-(5) $HO_3S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N_3H \cdot CH_3$ (S. 731), das beim Kochen mit säurehaltigem Wasser in 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) übergeführt wird; die mit Anilin erhaltene analoge Diazoaminoverbindung verhält sich ebenso (W.). Mit Diäthylamin entsteht Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-diazodiäthylamid-(5) (S. 731), das beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Mineralsäure 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 351) liefert (W.).

CO · SO₂ · CO · N : N —— O

M. Diazoderivat einer Sulfonsäure einer Carbonsäure.

4-Diazo-benzoesäure-sulfonsäure-(2) $C_7H_4O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln des in Wasser suspendierten sauren Bariumsalzes der 4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 877) mit nitrosen Gasen (HEDRICK, *Am.* **9**, 415). — Weiße Krystalle. Gibt beim Kochen mit Wasser 4-Oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 414).

CO₂H · SO₂ · N : N O

N. Diazoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure.

5-Oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7)-diazoniumhydroxyd-(3) $C_{11}H_8O_7N_2S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **3-Diazo-5-oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7)** $C_{11}H_6O_6N_2S$. *B.* Aus 3-Amino-5-oxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 882) durch salpetrige Säure (SCHMID, *B.* **26**, 1121; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 69740; *Frdl.* **3**, 507). — Gelblich (G. f. ch. I.). Gibt beim Verkochen mit verd. Schwefelsäure 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) (SCH.)

HO₃S· ·CO₂H ·N(:N)·OH HO

Vgl. S. 426 bis 428.

O. Amino-diazo-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Diazo-Verbindungen sind.)

Die von p-Amino-benzol-diazohydroxyden $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$ (bezw. Analogen) durch Anhydrisierung ableitbaren Verbindungen (p-Diazoaniline) können (analog den p-Diazophenolen, S. 520) als p-Aziminobenzole

oder als p-Chinon-imid-diazide

bezw.

aufgefaßt werden (vgl. HANTZSCH, *B.* **35**, 889; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 75; **89**, 4; **93**, 606; *B.* **39**, 2870; ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 790; Mo., UPTON, *Soc.* **111** [1917], 187; Mo., CLEAGE, *Soc.* **113** [1918], 589, 590; Mo., READ, *Soc.* **121** [1922], 2710; Mo., *Soc.* **1926**, 2481 Anm.). Sie sind in diesem Handbuch an der den entsprechenden p-Amino-benzol-diazohydroxyden $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OH$ zukommenden Stelle als Anhydroderivate angeordnet.

Die o-Aziminobenzole (und Analoge) werden allgemein als Benzotriazole



aufgefaßt. Sie sind als heterocyclische Verbindungen eingeordnet, das angeführte einfachste Aziminobenzol $C_6H_5N_3$ z. B. unter Syst. No. 3803.

Analog ist auch peri-Aziminonaphthalin

unter Syst. No. 3811 eingeordnet.

Derivate der Monoamine.

a) Derivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Derivate des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 59).

1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(3), N-Benzolsulfonyl-anilin-diazoniumchlorid-(3) $C_{12}H_{10}O_2N_3ClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot Cl$. *B.* Man versetzt eine Suspension von N-Benzolsulfonyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 52) in überschüssiger konzentrierter Salzsäure mit der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 83). — Weiße, schwer lösliche Substanz. Liefert beim Behandeln der verdünnt-salzsauren Lösung mit überschüssigem Natriumacetat unter Stickstoffentwicklung eine Verbindung $C_{24}H_{20}O_5N_4S_2$ (s. u.). Gibt mit alkal. β-Naphthollösung [N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨3 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 304).

Verbindung $C_{24}H_{20}O_5N_4S_2$, vielleicht [N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨3 azo 4⟩-[3-benzolsulfamino-phenol] $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(3) (s. o.) in verdünnt-salzsaurer Lösung mit überschüssigem Natriumacetat (Mo., MI., *Soc.* **87**, 83). — Orangerote Krystalle. Schmilzt unscharf zwischen 156° und 169°.

Vgl. S. 426 bis 428.

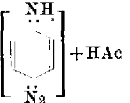
1-Amino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_7ON_3 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(\colon N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen[1]) bekannt). *B.* Das Chlorid entsteht neben Benzol-bis-diazoniumchlorid-(1.4) (S. 515) beim Diazotieren von p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit; man trennt die Monodiazo- von der Bis-diazo-Verbindung durch Überführung in die entsprechenden Golddoppelsalze und Zersetzung der letzteren in wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff, wodurch die Bis-diazo-Verbindung in flüchtige Produkte übergeführt wird, während das Salz der Mono-diazo-Verbindung beim Eindampfen der Lösung in weißen Nadeln auskrystallisiert (GRIESS, *B.* **17**, 607; **19**, 319). Eine Lösung des Chlorids wird auch erhalten durch Diazotierung von 15 Tln. N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in üblicher Weise mit 30 Tln. Salzsäure (D: 1,16) und 7 Tln. Natriumnitrit und Erwärmen der erhaltenen Lösung von 1-Acetamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) nach Zusatz von 30 Tln. Salzsäure auf 70° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205037; *Frdl.* **9**, 300; *C.* **1909** I, 476). — Chromat $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot CrO_3H$. *B.* Man versetzt eine Suspension von schwefelsaurem p-Phenylendiamin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit und fällt die Diazolösung mit konz. Natriumdichromatlösung (MELDOLA, EYNON, *Soc.* **87**, 2, 3). Orangefarbige Schuppen (aus Eisessig). Explodiert bei 144—148°. — Chloroaurat $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl + HCl + AuCl_3$ (GR., *B.* **19**, 319). Unlöslich in Wasser (GR., *B.* **17**, 607).

1-Dimethylamino-benzol-diazoniumchlorid-(4), N.N-Dimethyl-anilin-diazoniumchlorid-(4) $C_8H_{10}N_3Cl = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N(\colon N)\cdot Cl$. *B.* Durch Diazotierung von salzsaurem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) mit Natriumnitrit bei 0° (HANTZSCH, WITZ, *B.* **35**, 896). — Gelbbraunes Pulver. Verpufft beim Erhitzen; schwer löslich in Wasser; wird durch heißes Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt; auch durch Ammoniak und Alkalien erfolgt Zersetzung; reagiert mit Azofarbstoffkomponenten (HA., W.). *Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen:* BAYER & Co., D. R. P. 77169; *Frdl.* **3**, 1008; GEIGY & Co., D. R. P. 81376; *Frdl.* **4**, 799.

1-Anilino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), Diphenylamin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{12}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(\colon N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). Zur Konstitution der p-Anilino-benzoldiazoniumsalze vgl. HANTZSCH, *B.* **35**, 888. — *B.* s. die Angaben bei den einzelnen Salzen. — Die Salze reagieren neutral (HA., *B.* **35**, 889). Bei der Reduktion des Sulfats mit Zinn + Salzsäure entsteht 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) (IKUTA, *A.* **243**, 283). Das Sulfat wird selbst durch Kochen mit Wasser kaum zersetzt (I., *A.* **243**, 281). Durch Eintragen der Lösung des Sulfats in Kupferchlorürlösung erhält man 4-Chlor-diphenylamin (Bd. XII, S. 609) (I., *A.* **243**, 287; JACOBSON, *A.* **303**, 313). Beim Erwärmen des Sulfats mit Kaliumdisulfitlösung erhält man das Kaliumsalz der 1-Anilino-benzol-diazosulfonsäure-(4) (S. 339) (HA., *B.* **35**, 894). Die p-Anilino-benzoldiazoniumsalze liefern mit wäßr. Ammoniak oder Alkalien 4-Diazo-diphenylamin bezw. p-Chinon-anil-diazid (S. 603) (HA., *B.* **35**, 889, 895; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 613). Beim Kochen des Nitrats mit Alkohol entsteht Diphenylamin (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1516). Durch Kupplung mit β-Naphthol entsteht Diphenylamin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 324) (BAM., BÜ., S., *B.* **31**, 1516; MO., MI., *Soc.* **93**, 613); mit Oxynaphthalinsulfonsäuren entstehen rotviolette bis blaue Azofarbstoffe (Höchster Farbwerke, D. R. P. 58688; *Frdl.* **3**, 566). Beim Erwärmen des Sulfats mit konzentrierter wäßriger Kaliumcyanidlösung entsteht 1-Anilino-benzol-diazocyanid-(4) (S. 328) (HA., *B.* **35**, 895). Bei der Einw. von benzolsulfinsaurem Natrium auf das Sulfat entsteht eine in roten Krystallen erhältliche Verbindung, die bei 82° schmilzt und in Wasser unlöslich, aber in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist (HA., *B.* **35**, 895). — Jodid $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot I$. *B.* Wird aus der wäßr. Lösung des Sulfats (s. u.) durch Kaliumjodid gefällt (HA., *B.* **42**, 82). Reingelb. Löslich mit gelber Farbe in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Sulfat $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt die Suspension von 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) in verd. Schwefelsäure unter Abkühlen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (I., *A.* **243**, 281). Man mischt die Lösung von 1 Tl. 4-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 207) in 100 Tln. verd. Schwefelsäure (1 : 5) mit der Lösung von 1,3—1,4 Tln. Natriumnitrit (I., *A.* **243**, 283). *Darst.* Man versetzt die Suspension von 1 Tl. 4-Nitroso-diphenylamin in 100 Tln. Schwefelsäure (1 : 5) bei 0° mit konz. Natriumnitritlösung (ca. 3 Mol.-Gew.), bis alles gelöst ist; nach Verjagen der überschüssigen salpetrigen Säure durch einen Luftstrom scheidet sich das Sulfat aus; es wird aus Wasser bei 80° unter Zusatz von etwas Schwefelsäure umkrystallisiert (HA., *B.* **35**, 894). Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 120° (I.). Ziemlich leicht löslich in

---

[1]) GRAY, *Soc.* **1926**, 3174 formuliert diese Salze nicht als benzoide 1-Amino-benzol-diazoniumsalze-(4) $H_2N\cdot C_6H_4\cdot N(\colon N)\cdot Ac$, sondern als chinoide Salze des p-Chinon-imid-diazids.



Vgl. S. 426 bis 428.

heißem Wasser, schwerer in verd. Schwefelsäure (I.). — Nitrat $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Stickoxyd auf N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 11) (BAMBERGER, BÜSDORF, SAND, *B.* **31**, 1515). Gelbe Nadeln, die beim Erhitzen schwach verpuffen.

4 - Diazo - diphenylamin bezw. **p - Chinon - anil - diazid** $C_{12}H_9N_3 = C_6H_4\langle{}^{N\cdot C_6H_5}_{N}\rangle N$ bezw. $C_6H_5\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$. Zur Konstitution vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 606; Mo., READ, *Soc.* **121** [1922], 2710[1]). — *B.* Man versetzt die wäßr. Suspension von Diphenylamin-diazoniumsulfat-(4) (S. 602) unter Eiskühlung mit Ammoniak (HANTZSCH, *B.* **35**, 895). Man diazotiert 4-Amino-diphenylamin mit Natriumnitrit und überschüssiger Salzsäure und fügt zur entstandenen Diazoniumchloridlösung kaltes verdünntes Ammoniak (Mo., MI., *Soc.* **93**, 613). — Braungelber Niederschlag. Ziemlich explosiv (H.). Unlöslich in Wasser (H.). Bildet beim Lösen in verd. Salzsäure bei —12° das Diazoniumsalz zurück (Mo., MI.). β-Naphthol in Pyridin erzeugt Diphenylamin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 324) (Mo., MI.).

2'-Nitro-4-diazo-diphenylamin bezw. **p-Chinon-[2-nitro-anil]-diazid** $C_{12}H_8O_2N_4 = C_6H_4\langle{}^{N-C_6H_4\cdot NO_2}_{N}\rangle N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$[2]). *B.* Entsteht, wenn man salzsaures 2'-Nitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 78) diazotiert und zur Diazoniumsalzlösung Natriumacetatlösung und dann wäßr. Ammoniak fügt (Mo., MI., *Soc.* **93**, 612). — Scharlachroter amorpher Niederschlag. Färbt sich bei 30° dunkel und explodiert bei 85—90° oder beim Reiben. Zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Bildet mit β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin [2'-Nitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 324).

4'-Nitro-4-diazo-diphenylamin bezw. **p-Chinon-[4-nitro-anil]-diazid** $C_{12}H_8O_2N_4 = C_6H_4\langle{}^{N-C_6H_4\cdot NO_2}_{N}\rangle N$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$[2]). *B.* Man diazotiert 4'-Nitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 79) und fällt die Diazoniumsalzlösung mit wäßr. Ammoniak (Mo., MI., *Soc.* **93**, 611). — Rote kupferglänzende Krystalle. Explodiert beim Reiben oder Erwärmen auf 60—65°. Bildet mit β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin [4'-Nitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 324).

1-[2.4-Dinitro-anilino]-benzol-diazoniumchlorid-(4), 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-diazoniumchlorid-(4) $C_{12}H_8O_4N_5Cl = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N({:}N)\cdot Cl$. *B.* Beim Diazotieren von 2'.4'-Dinitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 79) (Mo., MI., *Soc.* **93**, 610). — Goldgelbe Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus verd. Salzsäure). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: NIETZKI, D. R. P. 59137; *Frdl.* **3**, 567.

2'.4' - Dinitro - 4 - diazo - diphenylamin bezw. **p - Chinon - [2.4 - dinitro - anil] -diazid** $C_{12}H_7O_4N_5 = C_6H_4\langle{}^{N-C_6H_3(NO_2)_2}_{N}\rangle N$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$[2]). *B.* Man fällt die wäßr. Lösung von 1-[2.4-Dinitro-anilino]-benzol-diazoniumchlorid-(4) mit Kaliumdicarbonat (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 610). — Rote Krystalle. Zersetzt sich beim Liegen am Licht. Explodiert bei 110—115°. Bildet mit β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin [2'.4'-Dinitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 324).

2'.4'.6'-Trinitro-4-diazo-diphenylamin bezw. **p-Chinon-[2.4.6-trinitro-anil]-diazid** $C_{12}H_6O_6N_6 = C_6H_4\langle{}^{N-C_6H_2(NO_2)_3}_{N}\rangle N$ bezw. $(O_2N)_3C_6H_2\cdot N{:}C_6H_4{:}N_2$[2]). *B.* Man filtriert eine Lösung von frisch diazotiertem 2'.4'.6'-Trinitro-4-amino-diphenylamin in eine wäßr. Lösung von Natriumacetat (Mo., MI., *Soc.* **93**, 609). — Braunrote Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Explodiert bei 120—130°. Bildet mit β-Naphthol in Gegenwart von Pyridin [2'.4'.6'-Trinitro-diphenylamin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 324).

1- [4- Äthoxy- anilino]- benzol- diazoniumchlorid- (4), 4 - Äthoxy - diphenylamin-diazoniumchlorid-(4') $C_{14}H_{14}ON_3Cl = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N({:}N)\cdot Cl$. *B.* Aus 4-Äthoxy-4'-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 503) in verd. Salzsäure und Natriumnitrit bei 0° (JACOBSON, HEINRICH, KLEIN, *B.* **26**, 693). — Hellgelbe Blätter (aus warmem Wasser). Die kalte wäßrige Lösung wird durch Kupferpulver nicht verändert.

1-Acetamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), N-Acetyl - anilin - diazoniumhydroxyd-(4) $C_8H_9O_2N_3 = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N({:}N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Man erhält die wäßr. Lösung des Chlorids durch Diazotieren von Acetyl-p-phenylen-

[1]) Vgl. ferner die Angaben auf S. 601.
[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

diamin (Bd. XIII, S. 94) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 42814; *Frdl.* **2**, 446; OEHLER, D. R. P. 57429; *Frdl.* **3**, 738). — Geschwindigkeit der Zersetzung des Chlorids in salzsaurer Lösung bei 80° und 100° und in essigsaurer Lösung bei 80°: CAIN, NICOLL, *Soc.* **81**, 1436, 1437. Über die Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel N-Acetyl-p-phenylendiamin, Bd. XIII, S. 94 u. 95. — Bromid $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br$. *B.* Aus dem Perbromid (s. u.) beim Liegen an feuchter Luft oder beim Eindampfen mit Wasser im Wasserbade (BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2612). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 116°. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech. Leicht löslich in Wasser; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Perbromid $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Br_3$. *B.* Man diazotiert 78 g Acetyl-p-phenylendiamin in 1620 ccm Wasser und 108 ccm konz. Salzsäure unter Eiskühlung mit einer Lösung von 64,8 g Kaliumnitrit und trägt eine Lösung von 42 ccm Brom in 540 ccm Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (SILBERRAD, SMART, *Soc.* **89**, 170) oder eine Lösung von 42 ccm Brom und 50 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser (BÜ., SCHM., *B.* **41**, 2612) ein. Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (Zers.) (SI., SM.). Liefert mit wäßr. Ammoniak bei 0° 4-Azido-acetanilid (Bd. XII, S. 772) (SI., SM.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol) (MORGAN, WOOTTON, *Soc.* **91**, 1316).

1-Benzamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), N-Benzoyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{13}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Man erhält die wäßr. Lösung des Chlorids durch Diazotieren von N-Benzoyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 98) mit Natriumnitrit und Salzsäure (Soc. St. Denis, D. R. P. 65080; *Frdl.* **3**, 731; MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 933). Siehe auch die Angaben bei den einzelnen Salzen. — Durch Verkochen der Salze mit Wasser oder Mineralsäuren entsteht 4-Benzamino-phenol (Bd. XIII, S. 469) (MO., MI., *Soc.* **87**, 933; MO., ALCOCK, *Soc.* **95**, 1323). Bei der Einw. von Natronlauge auf das Chlorid entsteht das 1-Benzamino-benzoldiazoniumsalz-(4) des 4-Benzamino-phenols (s. u.) (MO., A., *Soc.* **95**, 1321, 1327). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak erhält man ein Gemisch von letzterer Verbindung mit 4.4'-Bis-benzamino-diazoaminobenzol (S. 732) (MO., A., *Soc.* **95**, 1321, 1327). Diese Diazoaminoverbindung entsteht auch aus 1-Benzamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) und N-Benzoyl-p-phenylen-diamin in Alkohol (MO., A., *Soc.* **95**, 1326). Läßt man Kaliumcyanid in wäßr. Lösung auf das Chlorid einwirken, so bildet sich 1-Benzamino-benzol-diazocyanid-(4) (S. 328) (MO., A., *Soc.* **95**, 1324). Verwendung für Azofarbstoffe: Soc. St. Denis, D. R. P. 65080; *Frdl.* **3**, 731. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl$. *B.* Man behandelt salzsaures N-Benzoyl-p-phenylendiamin mit Amylnitrit in Eisessig und fällt mit Äther (MO., A., *Soc.* **95**, 1323). Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 139°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Perchlorat $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot ClO_3$. *B.* Aus dem Chlorid mit Kaliumperchlorat in warmer wäßriger Lösung (MO., A., *Soc.* **95**, 1324). Farblose Nadeln (aus Wasser). Färbt sich an der Luft und am Licht gelb. Explodiert beim Erhitzen oder durch Schlag. — Nitrit $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO$. *B.* Man behandelt salzsaures N-Benzoyl-p-phenylendiamin mit Natriumnitrit und Salzsäure, gibt zu der salzsauren Lösung des entstandenen Diazoniumchlorids überschüssiges Natriumacetat und setzt schließlich überschüssiges Natriumnitrit zu (MO., MI., *Soc.* **87**, 934). Gelber krystallinischer Niederschlag. — Acetat $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert N-Benzoyl-p-phenylendiamin in Eisessig mit Amylnitrit und fällt mit Äther (MO., A., *Soc.* **95**, 1323). Farblose Krystalle. Wird an der Luft gelb und braun. — Carbonat $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot CO_2H$. *B.* Scheidet sich aus beim Eingießen einer Lösung des Chlorids in Sodalösung (MO., MI., *Soc.* **87**, 933). Hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Sehr beständig beim Aufbewahren im Dunkeln, aber lichtempfindlich. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. — Rhodanid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung des Chlorids in gesättigter Natriumacetatlösung mit überschüssiger wäßriger Kaliumrhodanidlösung (MO., WOOTTON, *Soc.* **91**, 1315). Braune Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Scheidet sich aus beim Mischen der wäßr. Lösung des Chlorids mit einer warmen Lösung von Pikrinsäure in 30%igem Alkohol (MO., W., *Soc.* **91**, 1316). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (Zers.). — Salz des 4-Benzamino-phenols $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) und Natronlauge (MO., A., *Soc.* **95**, 1327). Braun. Zersetzt sich bei ca. 162°. Leicht löslich in Alkohol.

1-[Benzoylmethylamino]-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), N-Methyl-N-benzoyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(\vdots N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* siehe bei dem Chlorid S. 605. — Läßt man Natronlauge auf das Chlorid einwirken, so entsteht das 1-[Benzoylmethylamino]-benzol-diazoniumsalz-(4) des 4-[Benzoylmethylamino]-phenols (S. 605) (MO., A., *Soc.* **95**, 1327). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf die wäßr. Lösung des Chlorids entsteht 4.4'-Bis-[benzoylmethylamino]-diazoaminobenzol (S. 732); dieselbe Verbindung entsteht, wenn man auf die Chlorid-

lösung in Alkohol N-Methyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 98) einwirken läßt (Mo., A., *Soc.* **95**, 1326, 1328). — Chlorid. *B.* Man leitet in die eisessigsaure Lösung von N-Methyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin etwas überschüssigen Chlorwasserstoff, versetzt die kalte Lösung mit Amylnitrit und fällt mit Äther (Mo., A., *Soc.* **95**, 1324). Öl. — Molybdat $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot MoO_3H + H_2MoO_4$. Weißer Niederschlag (Mo., A., *Soc.* **95**, 1325). — Salz des 4-[Benzoylmethylamino]-phenols $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-[Benzoylmethylamino]-benzol-diazoniumchlorid-(4) und Natronlauge (Mo., A., *Soc.* **95**, 1327). Orangebraun. Zersetzt sich bei ca. 145°. Löslich in Alkohol.

1-[Benzoyläthylamino]-benzol-diazoniumhydroxyd-(4), N-Äthyl-N-benzoyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* siehe unten bei dem Chlorid. — Die meisten Salze wurden nur als Öle erhalten (Mo., A., *Soc.* **95**, 1324). — Bei der Einw. von Natronlauge auf das Chlorid entsteht das 1-[Benzoyläthylamino]-benzol-diazoniumsalz-(4) des 4-[Benzoyläthylamino]-phenols (s. u.) (Mo., A., *Soc.* **95**, 1328). Bei der Einw. von Ammoniak auf die wäßr. Lösung des Chlorids entsteht 4.4'-Bis-[benzoyläthylamino]-diazoaminobenzol (S. 732) (Mo., A., *Soc.* **95**, 1328). Diese Diazoaminoverbindung entsteht auch aus 1-[Benzoyläthylamino]-benzol-diazoniumchlorid-(4) und N-Äthyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 98) in Alkohol (Mo., A., *Soc.* **95**, 1326). — Chlorid. *B.* Man leitet in die eisessigsaure Lösung von N-Äthyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin etwas überschüssigen Chlorwasserstoff, versetzt die kalte Lösung mit Amylnitrit und fällt mit Äther (Mo., A., *Soc.* **95**, 1324). Öl. — Molybdat $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot MoO_3H + H_2MoO_4$. Weißer Niederschlag (Mo., A., *Soc.* **95**, 1325). — Salz des 4-[Benzoyläthylamino]-phenols $C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid und Natronlauge (Mo., A., *Soc.* **95**, 1328). Braun. Zersetzt sich bei ca. 90°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Succinanilsäure-diazoniumchlorid-(4) $C_{10}H_{10}O_3N_3Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot Cl$. *B.* Man löst [4-Amino-phenyl]-succinamidsäure (Bd. XIII, S. 100) in möglichst wenig verd. Salzsäure und behandelt mit Natriumnitrit (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 932). — Leicht löslich in Wasser. Enthält 1 Mol. H_2O. Sehr beständig.

Diphenylamin-bis-diazoniumhydroxyd-(4.4') $C_{12}H_{11}O_2N_5 = HO \cdot (N:)N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Sulfat entsteht, wenn man schwefelsaures 4.4'-Diamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 110) mit salpetriger Säure behandelt (NIETZKI, *B.* **11**, 1099). Bildung des Sulfats in fester Form s. unten. — Kocht man das Sulfat mit Alkohol, so entsteht Diphenylamin (N.). Über die Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. die Angaben im Artikel 4.4'-Diamino-diphenylamin, Bd. XIII, S. 111. — Sulfat. *B.* Man behandelt schwefelsaures 4.4'-Diamino-diphenylamin in wäßr. Suspension mit salpetriger Säure und fällt das entstandene Sulfat mit Alkohol und Äther (N., *B.* **11**, 1099). Leicht lösliche Krystalle. — Chloroplatinat $HN(C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl)_2 + PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln (N.).

1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4), N-Benzolsulfonyl-anilin-diazoniumchlorid-(4) $C_{12}H_{10}O_2N_3ClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(:N) \cdot Cl$. *B.* Scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung von N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) in überschüssiger Salzsäure (3 Tle. konz. Salzsäure auf 10 Tle. Wasser) mit Natriumnitritlösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 81). — Farblose Nadeln. Löslich in kaltem Wasser. — Wird durch Neutralisieren mit Natriumacetat, Natriumcarbonat oder Ammoniak in N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin (s. u.) übergeführt. Reagiert mit alkal. β-Naphthollösung unter Bildung von [N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 325).

N-Benzolsulfonyl-4-diazo-anilin bezw. p-Chinon-benzolsulfonylimid-diazid $C_{12}H_9O_2N_3S = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} N-SO_2 \cdot C_6H_5 \\ >N \\ N \end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N:C_6H_4:N_2$ [1]). *B.* Beim Versetzen der kalten eisessigsauren Lösung von N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin mit wäßr. Natriumnitritlösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 82). Beim Behandeln der wäßr. Lösung von 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (s. o.) mit überschüssigem Natriumacetat oder mit Natriumcarbonat oder Ammoniak (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 82). — Gelbe Nadeln. Wird am Licht dunkel; Zersetzungspunkt: ca. 155°; unlöslich in organischen Lösungsmitteln (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 82). — Löst sich in konz. Salzsäure unter Bildung von 1-Benzolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 82). Wird durch 12-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 40—50° nicht verändert, ebensowenig beim Erhitzen mit Mono- und Dimethylanilin; beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin in überschüssigem Anilin auf 45° erhält man N-Benzolsulfonyl-p-phenylendiamin und 4-Amino-azobenzol (S. 307) (Mo., Mi., *Soc.* **91**, 1513). Reagiert mit α-Naphthylamin schon in der Kälte unter Bildung von [N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 4⟩-

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

naphthylamin-(1) (S. 368), mit β-Naphthylamin bei gelindem Erwärmen in Gegenwart von etwas Pyridin unter Bildung von [N-Benzolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (S. 378); analog, wenn auch weniger leicht, verläuft die Reaktion mit N-Monoalkyl-derivaten des α- und β-Naphthylamins; mit den N.N-Dialkyl-derivaten der Naphthylamine erfolgt keine Reaktion (Mo., Mi., *Soc.* **91**, 1512).

1-p-Toluolsulfamino-benzol-diazoniumchlorid-(4), N-p-Toluolsulfonyl-anilin-diazoniumchlorid-(4) $C_{13}H_{12}O_2N_3ClS = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln von N-p-Toluolsulfonyl-4-diazo-anilin (s. u.) mit kalter konzentrierter Salzsäure (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 1304). — Farblose, stark lichtbrechende Prismen.

N-p-Toluolsulfonyl-4-diazo-anilin bezw. **p-Chinon-[p-toluolsulfonylimid]-diazid** $C_{13}H_{11}O_2N_3S = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{N}{>}N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2$[1]. *B.* Aus N-p-Toluolsulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) durch Diazotieren in Salzsäure und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in Natriumacetatlösung (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 1303). — Hellgelbe Nadeln. Färbt sich am Licht braun. — Liefert mit Mineralsäuren die entsprechenden Diazoniumsalze; mit Alkali entsteht p-Toluol-sulfonsäureanilid (Bd. XII, S. 567). Gibt beim Erhitzen mit β-Naphthol in Pyridin [N-p-Toluolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 325), mit 2.4-Diamino-toluol in Pyridin [N-p-Toluolsulfonyl-anilin]-⟨4 azo 5⟩-[2.4-diamino-toluol] (S. 391).

N-[Toluol-ω-sulfonyl]-4-diazo-anilin bezw. **p-Chinon-[toluol-ω-sulfonylimid]-diazid** $C_{13}H_{11}O_2N_3S = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5}{N}{>}N$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2$[1]. *B.* Man diazotiert N-[Toluol-ω-sulfonyl]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) in 6%iger Salzsäure und behandelt die Diazoniumsalzlösung mit überschüssiger Natriumacetatlösung (Morgan, Pickard, *Soc.* **97** [1910], 57). — Citronengelbe Nadeln. Färbt sich am Licht dunkel. Wird bei 136° dunkel und explodiert bei 141°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Gibt mit β-Naphthol in Pyridin [N-(Toluol-ω-sulfonyl)-anilin]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 325).

N-[m-Xylol-sulfonyl-(4)]-4-diazo-anilin bezw. **p-Chinon-[m-xylol-sulfonyl-(4)-imid]-diazid** $C_{14}H_{13}O_2N_3S = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot SO_2\cdot C_6H_3(CH_3)_2}{N}{>}N$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2$[1]. *B.* Aus N-[m-Xylol-sulfonyl-(4)]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 114) durch Diazotieren in Salzsäure mit Natriumnitritlösung und Eingießen der Diazoniumsalzlösung in Natriumacetatlösung (Morgan, Micklethwait, *Soc.* **87**, 1307). — Hellgelbe Krystalle.

N-α-Naphthalinsulfonyl-4-diazo-anilin bezw. **p-Chinon-[α-naphthalinsulfonyl-imid]-diazid** $C_{16}H_{11}O_2N_3S = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7}{N}{>}N$ bezw. $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2$[1]. *B.* Man behandelt salzsaures α-Naphthalinsulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) in Wasser mit Natriumnitrit und trägt die erhaltene Lösung in eine wäßr. Lösung von überschüssigem Natriumacetat ein (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 924). — Zersetzt sich unscharf bei 164—167° (nach vorherigem Sintern). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Petroläther.

N-β-Naphthalinsulfonyl-4-diazo-anilin bezw. **p-Chinon-[β-naphthalinsulfonyl-imid]-diazid** $C_{16}H_{11}O_2N_3S = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_7}{N}{>}N$ bezw. $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2$[1]. *B.* Man diazotiert β-Naphthalinsulfonyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) in Salzsäure mit Natriumnitrit und trägt die erhaltene Lösung in Natriumacetat ein (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 925). — Gelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 130°.

Methandisulfonyl-bis-[1-amino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4)], N.N'-[Methandisulfonyl]-bis-[anilin-diazoniumhydroxyd-(4)] $C_{13}H_{14}O_6N_6S_2 = CH_2[SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH]_2$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $CH_2[SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl]_2$. *B.* Scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung von Methandisulfonyl-bis-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) in alkoh. Salzsäure mit Amylnitrit (Morgan, Pickard, Micklethwait, *Soc.* **97** [1910], 58). Hellgrauer krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol. — Nitrat $CH_2[SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2]_2$. *B.* Aus dem Chlorid in wäßr. Lösung mit Silbernitrat; man konzentriert die filtrierte Lösung über Kaliumhydroxyd bei 5 mm Druck (Mo., P., Mi., *Soc.* **97** [1910], 59). Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich lebhaft bei 156—160°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

N.N'-Methandisulfonyl-bis-[4-diazo-anilin] bezw. **N.N'-Methandisulfonyl-bis-[p-chinon-imid-diazid]** $C_{13}H_{10}O_4N_6S_2 = \left[C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\cdot SO_2-\\>N\\N\end{smallmatrix}\right]_2 CH_2$ bezw. $CH_2[SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2]_2$ [1]). *B.* Aus Methandisulfonyl-bis-[1-amino-benzol-diazoniumchlorid-(4)] (S. 606) und Natriumacetat in konzentrierter wäßriger Lösung (Mo., P., Mi., *Soc.* **97** [1910], 60). — Orangegelbe Krystalle. Wird am Licht sehr schnell dunkel. Zersetzt sich heftig bei 120°. Unlöslich in kaltem Wasser. Gibt mit β-Naphthol in Pyridin N.N'-Methandisulfonyl-bis-[anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)] (S. 325).

N-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-4-diazo-anilin bezw. **p-Chinon-[(d-campher)-β-sulfonylimid]-diazid** $C_{16}H_{19}O_3N_3S = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\cdot SO_2\cdot C_{10}H_{15}:O\\>N\\N\end{smallmatrix}$ bezw. $O:C_{10}H_{15}\cdot SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2$ [1]). *B.* Man diazotiert N-[(d-Campher)-β-sulfonyl]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) in salzsaurer Lösung und gibt einen Überschuß von Natriumacetat hinzu (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 78). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich heftig bei raschem Erhitzen bei 118—120°.

N.N'-m-Benzoldisulfonyl-bis-[4-diazo-anilin] bezw. **N.N'-m-Benzoldisulfonyl-bis-[p-chinon-imid-diazid]** $C_{18}H_{12}O_4N_6S_2 = \left[C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\cdot SO_2-\\>N\\N\end{smallmatrix}\right]_2 C_6H_4$ bezw. $C_6H_4[SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2]_2$ [1]). *B.* Man versetzt salzsaures m-Benzoldisulfonyl-bis-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) mit überschüssiger 20%iger Natriumnitritlösung und gießt die Diazoniumsalzlösung in viel überschüssige Natriumacetatlösung (Mo., Mi., *Soc.* **87**, 1309). — Hellgelbes lichtempfindliches Pulver. Unlöslich in Alkohol. Etwas löslich in geschmolzenem Naphthalin.

N.N'.N''-[Benzol-trisulfonyl-(1.3.5)]-tris-[4-diazo-anilin] bezw. **N.N'.N''-[Benzol-trisulfonyl-(1.3.5)]-tris-[p-chinon-imid-diazid]** $C_{24}H_{15}O_6N_9S_3 = \left[C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\cdot SO_2-\\>N\\N\end{smallmatrix}\right]_3 C_6H_3$ bezw. $C_6H_3[SO_2\cdot N:C_6H_4:N_2]_3$ [1]). *B.* Aus [Benzol-trisulfonyl-(1.3.5)]-tris-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 115) durch Diazotieren in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit und Versetzen der Diazoniumchloridlösung mit überschüssiger Natriumacetatlösung (Mo., Pickard, *Soc.* **97** [1910], 55). — Hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Wird am Licht dunkel. Explodiert bei 146°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Salzsäure in das entsprechende Diazoniumchlorid verwandelt. Liefert beim Verreiben mit β-Naphthol in Pyridin N.N'.N''-[Benzol-trisulfonyl-(1.3.5)]-tris-[anilin-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2)] (S. 326).

1-Anilino-benzol-diazocyanid-(4), Diphenylamin-diazocyanid-(4) $C_{13}H_{10}N_4 = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 328.

1-Benzamino-benzol-diazocyanid-(4), N-Benzoyl-anilin-diazocyanid-(4) $C_{14}H_{10}ON_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CN$ s. S. 328.

1-Anilino-benzol-diazosulfonsäure-(4), Diphenylamin-diazosulfonsäure-(4) $C_{12}H_{11}O_3N_3S = C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 339.

2.3.5-Trichlor-1-[4-chlor-anilino]-benzol-diazoniumnitrat-(4), 2.3.5.4'-Tetrachlor-diphenylamin-diazoniumnitrat-(4) $C_{12}H_6O_3N_4Cl_4 = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot C_6HCl_3\cdot N(:N)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Man erwärmt eine Suspension von 2 g 2.3.5.4'-Tetrachlor-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 118) in 40 g konz. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser mit einer Lösung von 4 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser und läßt erkalten (Jacobson, *A.* **367**, 337) — Hellgelbe Nadeln (aus warmer konzentrierter Salpetersäure durch Wasser). Riecht etwas chinonartig. Wird durch direktes Sonnenlicht an der Oberfläche rotbraun gefärbt. Verbrennt auf dem Platinblech ohne zu verpuffen. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in warmer verdünnter Schwefelsäure. Reagiert mit alkalischer α-Naphthollösung unter Farbstoffbildung. Gibt beim Kochen mit viel überschüssigem absolutem Alkohol 2.3.5.4'-Tetrachlor-diphenylamin (Bd. XII, S. 627); wendet man keinen großen Überschuß an Alkohol an und fügt etwas Kaliumcarbonat zu, so entsteht daneben eine Verbindung $C_{12}H_6ON_2Cl_4$ [rote Nadeln (aus Alkohol); F: 176°; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol; unlöslich in Wasser].

2-Nitro-1-amino-benzol-diazoniumchlorid-(4), 2-Nitro-anilin-diazoniumchlorid-(4) $C_6H_5O_2N_4Cl = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(:N)\cdot Cl$. *B.* Man löst 1 Tl. 2-Nitro-phenylendiamin-(1.4)-bishydrochlorid (Bd. XIII, S. 120) in 10 Tln. absol. Alkohol, fügt 1 Tl. absolut-

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

ätherische Salzsäure hinzu und leitet nitrose Gase langsam ein (BÜLOW, MANN, *B.* **30**, 985). — Grauweiße Krystalle mit 1 H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser.

3-Nitro-1-acetamino-benzol-diazoniumchlorid-(4), N-Acetyl-3-nitro-anilin-diazoniumchlorid-(4) $C_8H_7O_3N_4Cl = CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(:N)\cdot Cl$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure versetzte Lösung von 1 Tl. N^4-Acetyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 121) in 10 Tln. Alkohol; man fällt mit Äther (B., M., *B.* **30**, 982). — Weißgelbe Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral.

3-Nitro-1-benzamino-benzol-diazoniumchlorid-(4), N-Benzoyl-3-nitro-anilin-diazoniumchlorid-(4) $C_{13}H_9O_3N_4Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N(:N)\cdot Cl$. *B.* Man verreibt 1 Tl. N^4-Benzoyl-2-nitro-phenylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 122) mit 10 Tln. $20^0/_0$iger Salzsäure, fügt überschüssiges Natriumnitrit hinzu und erwärmt auf 60°, zuletzt zum Sieden (B., M., *B.* **30**, 984). — Gelblichweiße Blätter mit 2 H_2O. Verpufft beim Erhitzen.

2. Derivate der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Derivate des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 772).

N-Benzolsulfonyl-4-diazo-2-methyl-anilin bezw. Toluchinon-benzolsulfonylimid-(1)-diazid-(4) [1]) $C_{13}H_{11}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formeln [2]). *B.* Man versetzt 5-Amino-2-benzolsulfamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) nacheinander mit konz. Salzsäure, Eis und Natriumnitrit und behandelt die erhaltene Lösung mit wäßr. Natriumacetatlösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 926). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich explosiv bei 163°.

[Formeln: CH_3; $\cdot N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$; N; N — bezw. CH_3; $:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$; $N_2:$]

N-p-Toluolsulfonyl-4-diazo-2-methyl-anilin bezw. Toluchinon-[p-toluolsulfonyl-imid]-(1)-diazid-(4) [1]) $C_{14}H_{13}O_2N_3S = CH_3\cdot C_6H_3\langle{}^{N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N}\rangle N$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N:C_6H_3(CH_3):N_2$ [2]). *B.* Man suspendiert 1 g 5-Amino-2-p-toluolsulfamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) in 5 ccm Eisessig und 5 ccm konz. Salzsäure, versetzt mit einem geringen Überschuß von $20^0/_0$iger wäßriger Natriumnitritlösung, verdünnt stark mit kaltem Wasser und gibt überschüssige Natriumacetatlösung zu (Mo., Mi., *B.* **39**, 2872). — Blaßgelber krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich stürmisch gegen 156°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas löslich in heißem Pyridin.

2. ***Derivat des 3-Amino-toluols (m-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 853).

3-p-Phenetidino-toluol-diazoniumhydroxyd-(6), 4'-Äthoxy-3-methyl-diphenylamin-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{15}H_{17}O_2N_3$, s. nebensteh. Formel (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man löst 1 g salzsaures 4'-Äthoxy-4-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 504) in 10 ccm heißem Wasser, läßt schnell erkalten, versetzt mit etwas überschüssiger Salzsäure, kühlt auf 8° ab, läßt eine Lösung von 0,34 g Natriumnitrit zutropfen und stellt 12 Stdn. über Schwefelsäure ins Vakuum (JACOBSON, *A.* **287**, 165). Orangerote Krystalle. — Jodid $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot I$. Gelbrote Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

[Formel: CH_3; $HO\cdot(N:)N\cdot$; $\cdot NH\cdot$; $\cdot O\cdot C_2H_5$]

3. ***Derivat des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 880).

4-Acetamino-toluol-diazoniumhydroxyd-(2), N-Acetyl-4-methyl-anilin-diazoniumhydroxyd-(3) $C_9H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* S. die Angaben bei den einzelnen Salzen. — Die trocknen Salze sind sehr beständig; beim Kochen des Chlorids mit Wasser oder wäßr. Alkohol erfolgt teilweise Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Bildung von 4-Acetamino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 574)

[Formel: CH_3; $\cdot N(:N)\cdot OH$; $NH\cdot CO\cdot CH_3$]

[1]) Bezifferung der vom Namen „Toluchinon" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

(WALLACH, A. **235**, 253). Beim Erwärmen des Bromids mit Essigsäureanhydrid wird unter Stickstoffentwicklung 4-Acetamino-2-acetoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 575) gebildet (W., *A.* **235**, 249). — Chlorid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Scheidet sich aus beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine gut gekühlte alkoholische Lösung von 4-Acetamino-toluol-diazopiperidid-(2) (Syst. No. 3038) (W., *A.* **235**, 253). Gelber krystallinischer Niederschlag. Explodiert erst beim Erhitzen. — Bromid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot Br$. *B.* Man versetzt 2-Amino-4-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 133) mit konz. Bromwasserstoffsäure und dann unter guter Kühlung mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit (W., *A.* **235**, 249). Gelb. Explodiert bei raschem Erhitzen. Wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt.

3. Derivat des 2-Amino-1.4-dimethyl-benzols (p-Xylidins) $C_8H_{11}N$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1135).

N-Benzolsulfonyl-4-diazo-2.5-dimethyl-anilin bezw. p-Xylochinon-benzolsulfonylimid-diazid $C_{14}H_{13}O_2N_3S$, s. nebenstehende Formeln[1]). *B.* Man diazotiert 2-Amino-5-benzolsulfamino-p-xylol (Bd. XIII, S. 188) in verdünnter überschüssiger Salzsäure mit Natriumnitrit und trägt in die erhaltene Lösung wäßr. Natriumacetatlösung ein (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 927). — Gelber Niederschlag. Zersetzt sich explosiv bei 125—130°.

CH_3; $N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$; $N\cdot$ / N; CH_3 bezw. CH_3; $:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$; $N_2:$; CH_3

b) Derivate der Monoamine $C_nH_{2n-11}N$.

Derivate der Monoamine $C_{10}H_9N$.

1. ***Derivate des 1-Amino-naphthalins (α-Naphthylamins)*** $C_{10}H_9N$ = $C_{10}H_7\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1212).

1-Benzamino-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(4), N-Benzoyl-naphthylamin-(1)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{17}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* s. bei dem Chlorid und Sulfat. — Läßt man verd. Alkalilauge langsam auf das Chlorid einwirken, so wird es in N-Benzoyl-4-diazo-naphthylamin-(1) (S. 610.) übergeführt (DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1539; vgl. MORGAN, WOOTTON, *Soc.* **91**, 1321). Fügt man dagegen die wäßr. Chloridlösung langsam zu überschüssigem alkoh. Kali, so entsteht unter Stickstoffentwicklung Benzoyl-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1233) (M., W.). Mit β-Naphthol in alkal. Lösung entsteht [N-Benzoyl-naphthylamin-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 367) (M., W.). Mit Kaliumcyanid gibt das Chlorid in alkoh. Lösung 1-Benzamino-naphthalin-diazocyanid-(4) (S. 367) (M., W.). — Chlorid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g N-Benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 202) in möglichst wenig eines Gemisches von 4 Tln. Alkohol und 1 Tl. Eisessig mit einem Gemisch von 16 ccm konz. Salzsäure und 32 ccm Alkohol und trägt bei 40° 20 ccm Amylnitrit ein; man läßt 15 Minuten bei 50° stehen und fällt die filtrierte Lösung mit Äther (M., W., *Soc.* **91**, 1317). Strohgelbe Nadeln (aus Wasser oder aus Alkohol durch Äther). F: 140° bis 143° (Zers.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral. Lichtbeständig. — Bromid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot Br$. Gelbe Nadeln. F: 148—149°; nicht explosiv (M., W.). — Jodid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot I$. Orangefarbene Prismen. F: 97—98°; sehr wenig löslich in Wasser (M., W.). — Chlorat. Gelbe Nadeln, explodiert bei 130° (M., W.). — Perchlorat. Hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (M., W.). — Sulfat $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt die warme Lösung von 1,5 g Benzoyl-naphthylendiamin-(1.4) in einem Gemisch von Eisessig und Alkohol mit einem Gemisch von 1 ccm konz. Schwefelsäure und 2 ccm Eisessig und diazotiert mit 3 ccm Amylnitrit; man fällt mit absol. Alkohol und Äther (M., W., *Soc.* **91**, 1318). Gelbe Tafeln. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Nitrit $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot O\cdot NO$. Gelbe Nadeln. Sintert bei 120° und schmilzt unscharf zwischen 145° und 155° (M., W.). — Nitrat $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Gelbe Nadeln. F: 140—142° (Zers.); schwer löslich (M., W.). — Trichloracetat $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot O\cdot CO\cdot CCl_3$. Hellgelbe Krystalle (M., W.). — Carbonat. Gelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (M., W.). — Rhodanid $C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot S\cdot CN$. Orangefarbene Nadeln. Färbt sich bei 100° dunkel; F: 103° (M., W.).

---

1) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

— Chloroplatinat $2C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelgelbes mikrokrystallinisches Pulver. Wird, in Alkohol suspendiert, durch Licht zersetzt; schwer löslich in Wasser und Alkohol (M., W.).

N-Benzoyl-4-diazo-naphthylamin-(1) bezw. **Naphthochinon-(1.4)-benzoylimid-diazid** $C_{17}H_{11}ON_3 = C_{10}H_6{<}\begin{matrix} N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ >N \\ N \end{matrix}$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot N{:}C_{10}H_6{:}N_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. DIMROTH, LEICHTLIN, FRIEDEMANN, *B.* **50** [1917], 1539[1]). — *B.* Aus 1-Benzamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(4) in wäßr. Lösung mit Kalilauge oder Natriumacetat (MORGAN, WOOTTON, *Soc.* **91**, 1321). — Braungelbe Krystalle (aus kaltem Aceton durch Wasser). Unlöslich in Natronlauge (D., L., F., *B.* **50**, 1540). Löslich in verd. Säuren unter Bildung von Diazoniumsalz (M., W.).

N-Benzolsulfonyl-4-diazo-naphthylamin-(1) bezw. **Naphthochinon-(1.4)-benzolsulfonylimid-diazid** $C_{16}H_{11}O_2N_3S = C_{10}H_6{<}\begin{matrix} N\cdot SO_2\cdot C_6H_5 \\ >N \\ N \end{matrix}$ bezw. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N{:}C_{10}H_6{:}N_2$[2]). *B.* Man diazotiert N-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 203) in Salzsäure mit Natriumnitrit, löst das ausgeschiedene Diazoniumsalz in Eisessig und konz. Salzsäure und trägt die Lösung in wäßr. Kaliumacetatlösung ein (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 929). — Gelbes amorphes Pulver. Sehr lichtempfindlich.

1-Benzamino-naphthalin-diazocyanid-(4), N-Benzoyl-naphthylamin-(1)-diazocyanid-(4) $C_{18}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N{:}N\cdot CN$ s. S. 367.

1-Benzolsulfamino-naphthalin-diazoniumchlorid-(8), N-Benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)-diazoniumchlorid-(8) $C_{16}H_{12}O_2N_3ClS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N({:}N)\cdot Cl$. *B.* Man versetzt 1,5 g N-Benzolsulfonyl-naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 207) in 12 ccm Eisessig und 12 ccm konz. Salzsäure bei -10^0 mit 3,6 ccm $20^0/_0$iger Natriumnitritlösung, behandelt die Diazoniumsalzlösung mit überschüssiger Natriumacetatlösung und löst das entstandene N-Benzolsulfonyl-1.8-azimino-naphthalin (Syst. No. 3811) in konz. Salzsäure (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 11). — Chloroplatinat $2C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_{10}H_6\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Man verdünnt die Lösung des Chlorids mit Wasser und versetzt mit überschüssigem Platinchlorid (Mo., Mi., *Soc.* **89**, 11). Hellgelbe Krystalle.

2. ***Derivat des 2-Amino-naphthalins (β-Naphthylamins)*** $C_{10}H_9N = C_{10}H_7\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1265).

2-Amino-naphthalin-diazoniumbromid-(7), Naphthylamin-(2)-diazoniumbromid-(7) $C_{10}H_9N_3Br_2 = H_2N\cdot C_{10}H_6\cdot N({:}N)\cdot Br + HBr$. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 g Naphthylendiamin-(2.7) (Bd. XIII, S. 208) in 30 ccm Eisessig oder in Alkohol mit 3 g $50^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure und tröpfelt in das Gemisch 3 g Amylnitrit bei 0^0 ein (KAUFLER, KARRER, *B.* **40**, 3262). — Gelbe Nadeln. Explodiert heftig beim Erhitzen.

c) Derivate eines Monoamins $C_nH_{2n-13}N$.

4-Benzolsulfamino-diphenyl-diazoniumhydroxyd-(4') $C_{18}H_{15}O_3N_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N({:}N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Scheidet sich aus beim Versetzen der kalten alkoholischen, etwas überschüssiges Amylnitrit enthaltenden Lösung von N-Benzolsulfonyl-benzidin (Bd. XIII, S. 232) mit alkoh. Salzsäure (MORGAN, HIRD, *Soc.* **91**, 1509). Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol+Äther). Zersetzt sich bei 121—122°. — Bromid $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br$. *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung von N-Benzolsulfonyl-benzidin mit etwas überschüssigem Amylnitrit und dann mit Bromwasserstoffsäure (M., H., *Soc.* **91**, 1509). Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei 124°. — Sulfat $C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Aus N-Benzolsulfonyl-benzidin, Amylnitrit und Schwefelsäure in Eisessig (M., H., *Soc.* **91**, 1509). Gelber mikrokrystallinischer Niederschlag.

Anhydro-[4-benzolsulfamino-diphenyl-diazohydroxyd-(4')] bezw. **Diphenochinon-(4.4')-benzolsulfonylimid-diazid** $C_{18}H_{13}O_2N_3S$, s. untenstehende Formeln[2]).

$C_6H_5\cdot SO_2\cdot N\cdot C_6H_4\text{—}C_6H_4\cdot N$ (die beiden N verbunden durch $\text{—}N\text{—}$) bezw. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N{:}C_6H_4{:}C_6H_4{:}N_2$

1) Zur Konstitution vgl. auch die Angaben auf S. 601.

2) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

B. Aus 4-Benzolsulfamino-diphenyl-diazoniumchlorid-(4′) durch wäßr. Natriumacetat oder Kaliumdicarbonat (Mo., H., *Soc.* **91**, 1509). — Dunkelbraune Krystalle mit $2H_2O$. Färbt sich bei 105° unter Abgabe von Stickstoff gelb; zersetzt sich bei 128° lebhaft. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mineralsäuren bilden Diazoniumsalze zurück. Addiert β-Naphthol in Gegenwart von etwas Pyridin unter Bildung von [4-Benzolsulfamino-diphenyl]-⟨4′ azo 1⟩-naphthol-(2) (S. 380).

4-β-Naphthalinsulfamino-diphenyl-diazoniumhydroxyd-(4′) $C_{22}H_{17}O_3N_3S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man versetzt die alkoh. Lösung von N-β-Naphthalinsulfonyl-benzidin (Bd. XIII, S. 233) mit Amylnitrit und alkoh. Salzsäure und fällt die Lösung mit Äther (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 618). Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 140—145°. — Bromid $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br$. Gelb; zersetzt sich bei 120—124° (Mo., Mi.). — Sulfat $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Man versetzt die Lösung von N-β-Naphthalinsulfonyl-benzidin in kaltem Eisessig nacheinander mit Amylnitrit, Schwefelsäure und Äther (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 619). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 125°.

Anhydro-[4-β-naphthalinsulfamino-diphenyl-diazohydroxyd-(4′)] bezw. **Diphenochinon-(4.4′)-[β-naphthalinsulfonylimid]-diazid** $C_{22}H_{15}O_2N_3S$, s. untenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. MORGAN, *Soc.* **1926**, 2481 Anm.[1]). — *B.* Aus 4-β-Naphthalinsulfamino-diphenyl-diazoniumchlorid-(4′) und wäßr. Natriumacetat (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 619). —

$C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N:N$ (N—N ring closure) bezw. $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N:C_6H_4:C_6H_4:N_2$

Dunkelbraune Krystalle mit $2H_2O$; wird bei 100° gelb, wird dunkel und erweicht bei ca. 130°; sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, löslich in Natronlauge mit brauner Farbe; konz. Salzsäure regeneriert das Diazoniumchlorid (Mo., Mi.). β-Naphthol bildet in Gegenwart von Pyridin eine bei 200—201° schmelzende Azoverbindung (Mo., Mi.).

4-[Benzolsulfonyl-methylamino]-diphenyl-diazoniumhydroxyd-(4′) $C_{19}H_{17}O_3N_3S = C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man gibt alkoh. Salzsäure zu einer alkoh. Lösung von N-Benzolsulfonyl-N-methyl-benzidin (Bd. XIII, S. 233), die einen kleinen Überschuß von Amylnitrit enthält, und fällt die Lösung mit Äther (MORGAN, HIRD, *Soc.* **91**, 1510). Gelbe Nadeln. — Bromid $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br$. *B.* Man behandelt die alkoh. Lösung von N-Benzolsulfonyl-N-methyl-benzidin nacheinander mit Amylnitrit und alkoh. Bromwasserstoffsäure und fällt die Lösung mit Äther (Mo., H.). Goldgelbe Nadeln. — Sulfat $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Behandeln der eisessigsauren Lösung von N-Benzolsulfonyl-N-methyl-benzidin mit Amylnitrit und Schwefelsäure (Mo., H.). Hellgelbe Krystalle.

4-[β-Naphthalinsulfonyl-äthyl-amino]-diphenyl-diazoniumhydroxyd-(4′) $C_{24}H_{21}O_3N_3S = C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N(:N)\cdot OH$ (nur in Form von Salzen bekannt). — Chlorid $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl$. *B.* Man versetzt das Gemisch von N-β-Naphthalinsulfonyl-N-äthyl-benzidin (Bd. XIII, S. 233) und Amylnitrit in Alkohol mit alkoh. Salzsäure und fällt mit Äther (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 620). Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 116—117°. — Bromid $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Br$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 113—116°. — Sulfat $C_{10}H_7\cdot SO_2\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H$.

P. Amino-diazo-carbonsäuren.

(Verbindungen, die zugleich Diazo-Verbindungen, Amine und Carbonsäuren sind.)

6-Diazo-3-amino-benzoesäure $C_7H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 2.5-Diamino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 448) mit einer zur Lösung unzureichenden Menge kochender verdünnter Salzsäure, läßt erkalten und versetzt das Filtrat mit soviel einer konzentrierten wäßrigen Natriumnitritlösung, daß ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure auftritt; der erhaltene Niederschlag wird aus heißem Wasser umkrystallisiert (GRIESS, *B.* **5**, 200; **17**, 604). — Messinggelbe Nadeln oder Blättchen mit $3H_2O$. Verliert das Krystallwasser im Wasserbade;

(Formel: O—CO; N:N·C₆H₃·NH₂ ring)

[1]) Vgl. ferner die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

explodiert bei stärkerem Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, wenig in heißem Alkohol, unlöslich in Äther. Reagiert neutral. Schmeckt sehr bitter. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. — Hydrochlorid $2\,C_7H_5O_2N_3 + HCl$. *B.* Krystallisiert aus der Lösung von 6-Diazo-3-amino-benzoesäure in verdünnter warmer Salzsäure beim Erkalten aus (G., *B.* **17**, 605). Fast weiße sechsseitige Blättchen. — Chloroaurat $2C_7H_5O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $4C_7H_5O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

6 - Amino - diphenyl - dicarbonsäure - (2.2′) - diazoniumchlorid - (4′), 6 - Amino - diphensäure - diazoniumchlorid - (4′) $C_{14}H_{10}O_4N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Scheidet sich aus, wenn man 5 g 4.6′-Diamino-diphensäure (Bd. XIV, S. 567) mit 50 ccm 15%iger Salzsäure verreibt und unter Eiskühlung mit der konzentrierten wäßrigen Lösung von 2,6 g Natriumnitrit versetzt (J. SCHMIDT, SCHALL, *B.* **38**, 3773). — Rotbraune Prismen. Sehr beständig, verpufft bei ca. 100°; unempfindlich gegen Stoß und Schlag (J. SCHM., SCHALL, *B.* **40**, 3003 Anm. 1). Liefert beim Verkochen in wäßr. Lösung 6′-Amino-4-oxy-diphensäure (Bd. XIV, S. 643) (J. SCHM., SCHALL, *B.* **38**, 3774).

HO_2C CO_2H · N(:N)·Cl · NH_2

Q. Amino-diazo-oxy-carbonsäure.

5 - Acetamino - 2 - oxy - benzoesäure - diazoniumhydroxyd - (3), 5 - Acetamino - salicylsäure - diazoniumhydroxyd-(3) [1] $C_9H_9O_5N_3$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **3-Diazo-5-acetamino-salicylsäure** [1] $C_9H_7O_4N_3$ [2]). *B.* Man versetzt eine Lösung von 21 kg 3-Amino-5-acetamino-salicylsäure (Bd. XIV, S. 587) in 11,5 kg Natronlauge (40° Bé) und 200 l Wasser mit 6,9 kg Natriumnitrit und läßt bei 10° ein Gemisch von 48 kg Salzsäure (20° Bé) und 250 l Wasser zufließen (CASSELLA & Co., D. R. P. 170819; *Frdl.* **8**, 592; *C.* **1906** II, 643). — Goldgelb und in Wasser sehr wenig löslich (C. & Co., D. R. P. 163186; *Frdl.* **8**, 138; *C.* **1905** II, 1300). Liefert mit alkal. β-Naphthollösung einen roten Azofarbstoff (C. & Co., D. R. P. 170819).

CO_2H · OH · CH_3·CO·HN· · N(:N)·OH

R. Amino-diazo-oxo-carbonsäure.

Bis-diazoniumchlorid aus [α-(2.4-Diamino - phenyl) - acetoacetyl] - [α - (2.4 - diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester $C_{22}H_{23}O_5N_6Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die Lösung von 10 g [α-(2.4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[α-(2.4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester (Bd. XIV, S. 657) in 100 ccm Alkohol und 10 ccm konz. Salzsäure unter Kühlung mit 8,5 g Amylnitrit und fällt mit 100 ccm Äther (REISSERT, HELLER, *B.* **37**, 4372). — Grüne Blättchen mit $2H_2O$. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Benzol. Läßt sich durch Zinnchlorür zu einem Hydrazin reduzieren, aus welchem bei der Behandlung mit Kupfersulfatlösung eine Verbindung $C_{22}H_{24}O_5N_2$ (F: 89—91°) entsteht.

CH_3·CO·CH·CO_2·C_2H_5 NH_3·Cl ·NH·CO·CH(CO·CH_3)· ·N(:N)·Cl N(:N)·Cl

S. Amino-diazo-sulfonsäuren.

(Verbindungen, die zugleich Diazo-Verbindungen, Amine und Sulfonsäuren sind.)

Zur Konstitution der hier behandelten Verbindungen vgl. die Angaben auf S. 585 u. 601.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520.

Vgl. S. 426 bis 428.

1. Derivate der Monosulfonsäuren.

a) Derivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. Derivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$.

2-Anilino-benzol-sulfonsäure-(1)-diazoniumhydroxyd-(5), Diphenylamin - sulfonsäure - (2) - diazoniumhydroxyd - (4) $C_{12}H_{11}O_4N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4 - Diazo - diphenylamin - sulfonsäure - (2)** $C_{12}H_9O_3N_3S$ [1]).

SO_3H ; $\cdot NH \cdot C_6H_5$; $HO \cdot (N:)N \cdot$

B. Durch Diazotierung von 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 713) erhält man eine gelblichgrüne unlösliche Diazoverbindung (FRÄNKEL, SPIRO, D. R. P. 77536; *Frdl.* **4**, 87; vgl. auch Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 101274; *Frdl.* **5**, 514; BAYER & Co., D. R. P. 198137; *Frdl.* **9**, 327; *C.* **1908** I, 1864). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A.; B. & Co.

3-Benzamino-benzol-sulfonsäure-(1)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_{13}H_{11}O_5N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-3-benzamino-benzol-sulfonsäure-(1)** $C_{13}H_9O_4N_3S$ [1]).

SO_3H ; $HO \cdot (N:)N \cdot$; $\cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$

B. Man läßt eine Lösung von 31,4 Tln. Natriumsalz der 2-Amino-5-benzamino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 715) und 7 Tln. Natriumnitrit in 1000 Tln. Wasser in ein Gemisch von 750 Tln. Eis und 30 Tln. Salzsäure (D: 1,16) einfließen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210471; *Frdl.* **9**, 430; *C.* **1909** II, 242). — Blaßgelber Niederschlag. — Verwendung für Azofarbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 210471, 215859; *Frdl.* **9**, 430, 431; *C.* **1909** II, 242, 1951.

N.N′-Carbonyl-bis-[3-amino-benzol-sulfonsäure-(1)-diazoniumhydroxyd-(6)] $C_{13}H_{12}O_9N_6S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4.4′-Bis-diazo-carbanilid-disulfonsäure-(3.3′)** $C_{13}H_8O_7N_6S_2$ [1]).

$CO\left[NH \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH\right]_2$

B. Man läßt auf das Natriumsalz der 4.4′-Diamino-carbanilid-disulfonsäure-(3.3′) (Bd. XIV, S. 716) Natriumnitrit und Salzsäure einwirken (BAYER & Co., D. R. P. 129388, 140613; *Frdl.* **6**, 967, 1293; *C.* **1902** I, 1083; **1903** I, 1009). — Gelb. Unlöslich (B. & Co., D. R. P. 140613). — Verwendung für Azofarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 129388.

2. Derivate der Monosulfonsäuren $C_7H_8O_3S$.

1. *Derivat der Toluol-sulfonsäure-(3)* $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

6 oder 4 - Amino - toluol - N - oxalylsäure - sulfonsäure - (3) - diazoniumhydroxyd-(4 oder 6), 2 oder 4 - Methyl - oxanilsäure - sulfonsäure - (4 oder 2) - diazoniumhydroxyd-(5) $C_9H_9O_7N_3S$ (Formel I oder II) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-2 oder 4-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(4 oder 2)** $C_9H_7O_6N_3S = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3) <^{SO_2}_{N(:N)}> O$.

I. CH_3 ; $HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot$; $\cdot SO_3H$; $N(:N) \cdot OH$

II. CH_3 ; $HO \cdot (N:)N \cdot$; $\cdot SO_3H$; $NH \cdot CO \cdot CO_2H$

B. Beim Diazotieren von 5-Amino-2 oder 4-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(4 oder 2) (Bd. XIV, S. 728) in Salzsäure mit Natriumnitrit erhält man eine sehr schwer lösliche Diazoverbindung, die schon aus sehr verdünnten Lösungen ausfällt und bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist (SCHOELLKOPF, HARTFORD & HANNA, D. R. P. 121746; *Frdl.* **6**, 87; *C.* **1901** II, 70).

2. *Derivate der Toluol-sulfonsäure-(4)* $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

2 - Amino - toluol - sulfonsäure - (4) - diazoniumhydroxyd - (6) $C_7H_9O_4N_3S$ (Formel III) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4)** $C_7H_7O_3N_3S$ (Formel IV).

III. CH_3 ; $HO \cdot (N:)N \cdot$; $\cdot NH_2$; SO_3H

IV. CH_3 ; $N:N$; $\cdot NH_2$; $O—SO_2$

B. Man versetzt eine Lösung von 20,2 kg 2.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 732) und 5,5 kg Soda mit 6,9 kg Natriumnitrit und läßt die auf 0° bis 5° abgekühlte Lösung in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 50 kg Salzsäure (20° Bé) und 200 l Wasser einlaufen, worauf sich die Diazoverbindung zum Teil in braungelben Kryställchen ausscheidet (Höchster Farbw., D. R. P. 152879; *Frdl.* **7**, 75; *C.* **1904** II, 271.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

2-Amino-toluol-N-oxalylsäure-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(6), 2-Methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(5)-diazoniumhydroxyd-(3) $C_9H_9O_7N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **3-Diazo-2-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(5)** $C_9H_7O_6N_3S$ = $HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3) <\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2}{N(:N)}> O$. *B.* Beim Diazotieren von 3-Amino-2-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 732) in Salzsäure mit Natriumnitrit erhält man eine leicht lösliche Diazoverbindung, die erst aus konzentrierten Lösungen ausfällt und bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig ist (SCHOELLKOPF, HARTFORD & HANNA, D. R. P. 121746; *Frdl.* **6**, 87; *C.* **1901** II, 70).

b) Derivate einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-12}O_3S$.

1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{10}H_9O_4N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4-Diazo-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)** $C_{10}H_7O_3N_3S$ [1]). *B.* Man löst 24 kg 1.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 766) unter Zusatz von 1 Mol.-Gew. Alkali in der 15-fachen Menge Wasser, säuert mit 100 kg 30%-iger Essigsäure an und versetzt mit einer wäßr. Lösung von 7,2 kg Natriumnitrit; nach mehrstündigem Rühren scheidet sich die gelb bis braun gefärbte, schwer lösliche Monodiazoverbindung aus (LEVINSTEIN, D. R. P. 102160; *Frdl.* **5**, 509; *C.* **1899** I, 1231). — Beim Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff wird eine Naphthylaminsulfonsäure gebildet. Verwendung für Azofarbstoffe: LEVINSTEIN, D. R. P. 102160, 115990; *Frdl.* **6**, 995; *C.* **1900** II, 1143.

5-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(8) $C_{12}H_{11}O_5N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **8-Diazo-5-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)** $C_{12}H_9O_4N_3S$ [1]). *B.* Aus 8-Amino-5-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 768) durch Diazotieren (CASSELLA & Co., D. R. P. 74177; *Frdl.* **3**, 500). — Gelb. Sehr schwer löslich in Wasser. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 78831, 79910; *Frdl.* **4**, 732, 733.

8(?)-Formamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(5?) $C_{11}H_9O_5N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5(?)-Diazo-8(?)-formamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)** $C_{11}H_7O_4N_3S$ [1]). *B.* Aus 5(?)-Amino-8(?)-formamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 768) durch Diazotieren (GAESS, D. R. P. 138030; *Frdl.* **6**, 1304; *C.* **1903** I, 109). — Gelbe Krystalle. In Wasser kaum löslich.

8-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-diazoniumhydroxyd-(5) $C_{12}H_{11}O_5N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **5-Diazo-8-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)** $C_{12}H_9O_4N_3S$ [1]). *B.* Beim Diazotieren der 5-Amino-8-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 768) scheidet sich aus konzentrierten Lösungen die Diazoverbindung aus (DAHL & Co., D. R. P. 66354; *Frdl.* **3**, 499). — Gelbliches Pulver. Verwendung für Azofarbstoffe: D. & Co., D. R. P. 65273; *Frdl.* **3**, 563; CASSELLA & Co., D. R. P. 78831, 79910, 127362; *Frdl.* **4**, 732, 733; **6**, 998.

2. Derivate der Disulfonsäuren.

a) Derivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-6}O_6S_2$.

5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3)-diazoniumhydroxyd-(2) $C_6H_7O_7N_3S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **2-Diazo-5-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3)** $C_6H_5O_6N_3S_2$ [1]). *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Diazotieren der 2.5-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XIV, S. 780); aus der im Wasserbade konzentrierten sauren Lösung krystallisiert die Diazoverbindung aus (REVERDIN, DE LA HARPE, D. R. P. 47426;

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 601.

Vgl. S. 426 bis 428.

Frdl. **2**, 312). — Krystalle (R., DE LA H.). Höchst beständig (R., DE LA H.; JUNGHAHN, NEUMANN, *B.* **33**, 1369). Die Diazogruppe läßt sich weder zur Hydrazinogruppe reduzieren, noch kann sie durch Erhitzen mit absol. Alkohol auf 150° oder durch Behandeln mit alkal. Zinnchlorürlösung durch Wasserstoff ersetzt werden (JU., NEU.).

b) Derivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$.

1. Derivat der Diphenyl-disulfonsäure-(2.2') $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$.

4-Amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')-diazonium-hydroxyd-(4') $C_{12}H_{11}O_7N_3S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4'-Diazo-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')** $C_{12}H_9O_6N_3S_2$. *B.* Man löst 10 g Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794) in 250 ccm Wasser durch Zutröpfeln von Natronlauge, fügt eine konz. Lösung von 2 g Natriumnitrit hinzu und vermischt langsam bei 0° mit Schwefelsäure, die durch Verdünnen von 8 g konz. Säure mit Wasser auf 50 ccm erhalten wurde; die Lösung scheidet bei mehrtägigem Stehen in der Kälte die 4'-Diazo-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') aus (LIMPRICHT, *A.* **261**, 312). — Nicht rein erhalten; die rötlichgelben Krystalle enthielten noch unveränderte Benzidindisulfonsäure und tetrazotierte Benzidindisulfonsäure. Unlöslich in heißem 95%igem Alkohol, löslich in verd. Alkohol. Bei der Reduktion mit saurer Zinnchlorürlösung erhält man 4'-Hydrazino-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XV, S. 659). Beim Kochen mit Wasser entsteht 4'-Amino-4-oxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 853). Beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure oder mit Kupferbromidlösung erhält man 4'-Brom-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XIV, S. 794).

$$H_2N \cdot C_6H_3(SO_3H) - C_6H_3(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH$$

2. Derivat der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$.

4-Amino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')-diazoniumhydroxyd-(4') $C_{14}H_{15}O_7N_3S_2$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **4'-Diazo-4-amino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')** $C_{14}H_{13}O_6N_3S_2$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XIV, S. 796) analog der Bildung von 4'-Diazo-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (s. o.) (HELLE, *A.* **270**, 368). — Gelbliche Nadeln. Verpufft schwach beim Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Bei der Reduktion mit saurer Zinnchlorürlösung wird 4'-Hydrazino-4-amino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XV, S. 659) gebildet. Beim Kochen mit Wasser entsteht 4'-Amino-4-oxy-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XIV, S. 854). Beim Kochen mit Alkohol erhält man 4-Amino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Bd. XIV, S. 796).

$$H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(SO_3H) - C_6H_2(CH_3)(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH$$

T. Amino-diazo-oxy-sulfonsäuren.

2-Acetamino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4)-diazoniumhydroxyd-(6) $C_8H_9O_6N_3S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform, **6-Diazo-2-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4)** $C_8H_7O_5N_3S$ [1]. *B.* Man behandelt die unter Zusatz von Soda in Wasser gelöste 2-Amino-6-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 817) mit Natriumnitrit und Salzsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 167257; *Frdl.* **8**, 588; KALLE & Co., D. R. P. 182853; *Frdl.* **8**, 599). — Krystallinisch. Gelb gefärbt (CA. & Co.). — Durch Erwärmen mit verd. Säuren auf 40—60° wird die Acetylgruppe abgespalten (KA. & Co.).

$$CH_3 \cdot CO \cdot HN \cdot C_6H_2(OH)(SO_3H) \cdot N(:N) \cdot OH$$

x-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)-diazoniumhydroxyd-(x) aus **1.x-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)** (Bd. XIV, S. 850) $C_{10}H_9O_5N_3S = HO \cdot C_{10}H_4(SO_3H)(NH_2) \cdot N(:N) \cdot OH$ bezw. seine Anhydroform, **x-Diazo-x-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)** $C_{10}H_7O_4N_3S$ [1]. *B.* Die Anhydroverbindung entsteht aus 1.x-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XIV, S. 850) mit Salzsäure und Natriumnitrit (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 455). — Grüne, schwer lösliche Nadeln.

[1]) Zur Konstitution vgl. die Angaben auf S. 520 und 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

U. Hydroxylamino-diazo-Verbindung.

1-Hydroxylamino-benzol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_6H_7O_2N_3$ = HO·NH·C_6H_4·N(:N)·OH (nur in Form von Salzen HO·NH·C_6H_4·N(:N)·Ac bekannt). — Chlorid HO·NH·C_6H_4·N_2·Cl. *B.* Bei 12-stdg. Stehen einer Lösung von 1 Tl. N-Nitroso-N-phenyl-glycin (Bd. XII, S. 583) in 2 Tln. absol. Äther mit 3 Tln. alkoh. Salzsäure; man löst die ausgeschiedenen Krystalle in Alkohol und fällt die Lösung durch Äther (O. Fischer, Hepp, *B.* **20**, 2476). Scheidet sich auch aus bei 14-stündigem Stehen von N-Nitroso-N-phenyl-glycin-äthylester in 2 Tln. absol. Äther mit 3 Tln. alkoh. Salzsäure unter Eiskühlung (O. F., *B.* **32**, 248). — Gelbe Nadeln oder Blättchen. Explodiert beim Erhitzen (O. F., H.). Löst sich in kaltem Wasser unter Stickstoffentwicklung; unzersetzt löslich in konz. Salzsäure (O. F., H.). Liefert beim Kochen mit Alkohol 4.4'-Bis-hydroxylamino-diphenyl (Bd. XV, S. 34), Azoxybenzol, Anilin, etwas Diphenylamin und andere Verbindungen (O. F., H.; O. F.). Wird von Phenylhydrazin explosionsartig zersetzt (O. F.). — Chloroaurat HO·NH·C_6H_4·N_2·Cl + $AuCl_3$. Rötliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (O. F.). — Chloroplatinat 2HO·NH·C_6H_4·N_2·Cl + $PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (O. F., H.).

V. Verbindungen, die zugleich Diazo- und Azo-Verbindungen sind.

Azobenzol-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{12}H_{10}ON_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·N(:N)·OH (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Amino-azobenzol (S. 307), Salzsäure und Natriumnitrit; man fällt mit Natriumchlorid (Paul, D. R. P. 28820; *Frdl.* **1**, 447; vgl. Nietzki, Diesterweg, *B.* **21**, 2143). — Trägt man eine Lösung von Azobenzol-diazoniumsalz-(4) in eine mit Kaliumcarbonat versetzte Lösung von Kaliumsulfit ein und läßt das sich ausscheidende Salz einige Zeit mit der Lösung stehen, so entsteht das Kaliumsalz der Azobenzol-diazosulfonsäure-(4) (S. 86) (Troeger, Puttkammer, *B.* **40**, 209). Das Perbromid liefert mit Ammoniak 4-Azido-azobenzol (S. 60) (Griess, *B.* **17**, 605 Anm. 2). Läßt man in eine siedende salzsaure Kupferchlorürlösung eine Lösung von Azobenzol-diazoniumchlorid-(4) einfließen, so entsteht 4-Chlor-azobenzol (S. 36) (Heumann, Mentha, *B.* **19**, 1687). Läßt man in siedende Kupferbromürlösung eine Lösung von Azobenzol-diazoniumsulfat-(4) einfließen, so erhält man 4-Brom-azobenzol (S. 42) (Noelting, Werner, *B.* **23**, 3254). Trägt man in siedende Kaliumjodidlösung eine Lösung von Azobenzol-diazoniumchlorid-(4) ein, so entsteht 4-Jod-azobenzol (S. 49) (Jacobson, Fertsch, Heubach, *A.* **303**, 331; vgl. N., We., *B.* **23**, 3255; Willgerodt, Smith, *B.* **37**, 1311). Bei der Zersetzung von Azobenzol-diazoniumsalz-(4) mit Alkohol entsteht Azobenzol (Caro, Schraube, *C.* **1878**, 559; *B.* **10**, 2230; vgl. Kekulé, *Z.* **1866**, 692). Durch Kupplung mit Phenol in Gegenwart von Alkali gibt die Diazoniumsalzlösung Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-phenol (S. 118) (C., Sch., *C.* **1878**, 558; *B.* **10**, 2230). Bei der Einw. von Kalium-äthylxanthogenat (Bd. III, S. 209) auf die warme wäßrige Lösung des Sulfats entsteht Äthylxanthogensäure-[4-benzolazo-phenyl]-ester (S. 125) (Leuckart, *J. pr.* [2] **41**, 210). Zur Einw. von Benzolthiosulfonaten (und Analogen) auf die Lösung von Azobenzol-diazoniumchlorid-(4) vgl. Tr., Ewers, *J. pr.* [2] **62**, 425; Dybowski, Hantzsch, *B.* **35**, 269. Bei der Einw. von Anilin auf die Lösung von Azobenzol-diazoniumchlorid-(4) erhält man 4-Benzolazo-diazoaminobenzol (S. 733) (Nietzki, Diesterweg, *B.* **21**, 2144; Vignon, *C. r.* **140**, 92; *Bl.* [3] **33**, 232). Läßt man Azobenzol-diazoniumchlorid-(4) mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 40° bis 50° stehen, so entstehen 4-Amino-azobenzol und in geringer Menge Benzol-⟨1 azo 1⟩-benzol-⟨4 azo 4⟩-anilin(?) (S. 337) (N., Die.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 223—229. — Chlorid. *B.* s. oben. Blättchen (Paul, D. R. P. 28820; *Frdl.* **1**, 447). — Perbromid. Braunroter krystallinischer Niederschlag (Griess, *B.* **17**, 605 Anm. 2). — Zinkchloriddoppelsalz. Braune Krystalle. Leicht löslich in Wasser; trocken gut haltbar (Höchster Farbw., D. R. P. 89437; *Frdl.* **4**, 675).

Azobenzol-isodiazohydroxyd-(4) $C_{12}H_{10}ON_4$ = C_6H_5·N:N·C_6H_4·N:N·OH (nur in Form des Natriumsalzes bekannt). — Natrium-[azobenzol-isodiazotat-(4)]. *B.* Man rührt 1 Tl. einer 15%igen Lösung von Azobenzol-diazoniumchlorid-(4) in 2 Tle. Natronlauge (40° Bé) bei 5° ein, trägt in den entstandenen Brei 3 Tle. gepulvertes Ätznatron bei 10° ein und erhitzt auf 130—150°, bis eine Probe der Schmelze mit β-Naphtholnatriumlösung keinen Farbstoff mehr gibt; das ausgeschiedene Natriumsalz wird durch Umkrystallisieren gereinigt

(Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84609; *Frdl.* 4, 667; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 81202; *Frdl.* 4, 662). Hellbraune Krystalle (B. A. S. F., D. R. P. 84609).

Azobenzol-diazosulfonsäure-(4) $C_{12}H_{10}O_3N_4S = C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot SO_3H$ s. S. 86.

4'-Diazo-azobenzol-sulfonsäure-(4) $C_{12}H_8O_3N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) mit Wasser, leitet nitrose Gase ein und läßt längere Zeit stehen (GRIESS, *B.* 15, 2186). — Hellgelbe Nadeln. Fast unlöslich in allen indifferenten Mitteln; löslich in konz. Kalilauge (G.). Verpufft lebhaft beim Erhitzen (G.). Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 272) (G.). Liefert beim Kochen mit verd. Alkohol Azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 270) (G.). Über die Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen s. die Angaben im Artikel 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4), S. 331. Verwendung zur Darstellung von Sprengstoffen: SEIDLER, D. R. P. 46205; *Frdl.* 2, 557.

$O_2S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot N:N$ (—O—)

2.3'-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4) $C_{14}H_{14}O_3N_4S$ nebenstehender Formel s. S. 87.

$C_6H_4(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_3H$

3.4'-Dimethyl-azobenzol-diazoniumhydroxyd-(6) $C_{14}H_{14}ON_4$, Formel I (nur in Form von Salzen bekannt). — *B.* Die Salze entstehen beim Einleiten nitroser Gase in die mit überschüssiger Säure versetzte alkoholische Lösung von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) (ZINCKE, LAWSON, *B.* 19, 1453). — Bei der Reduktion des Chlorids in alkoh. Lösung mit Zinkstaub entsteht 3.4'-Dimethyl-azobenzol (S. 66), mit Zinnchlorür das p-Tolyl-methylbenzotetrazindihydrid der Formel II (Syst. No. 4021) (Z., L.). Überführung in die Isodiazo-

I. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(:N)\cdot OH$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<$ N, NH, $N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, N

Form durch Erhitzen der Diazoniumsalze mit Alkalilauge auf 130—150°: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84609; *Frdl.* 4, 668. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 230—236. — Chlorid. Rote Krystallkörner (Z., L.). — Tribromid, Perbromid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot Br_3$. Tiefrote goldglänzende Nadeln. F: 125° (Z., L.). — Sulfat $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot O\cdot SO_3H + 2H_2O$. Rote verfilzte Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; zersetzt sich bei 100° (Z., L.). — Nitrat. Rote Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (Z., L.). — Chloroplatinat $2CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (Z., L.).

2.3'-Dimethyl-azobenzol-diazoniumhydroxyd-(4') $C_{14}H_{14}ON_4$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen durch Versetzen der alkoh. Lösung von 4'-Amino-2.3'-dimethyl-azobenzol (S. 344) mit überschüssiger Säure und Einleiten nitroser Gase unter Kühlung; auf Zusatz von Äther werden die Salze gefällt (ZINCKE, LAWSON, *B.* 20, 1181). — Die Salze werden durch Zinkstaub + Essigsäure oder durch Zinnchlorür zu o-Toluidin und 2.5-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 144) reduziert (Z., L.). Mit Natriumsulfit (Z., L.) sowie mit einer Kaliumcarbonat enthaltenden Kaliumsulfitlösung (TROEGER, PUTTKAMMER, *B.* 40, 211) entsteht 2.3'-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4') (S. 87). Überführung in die Isodiazo-Form durch Erhitzen der Diazoniumsalze mit Alkalilauge auf 130—150°: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84609; *Frdl.* 4, 668. Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 233, 235. — Tribromid, Perbromid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot Br_3$. Gelber krystallinischer Niederschlag, der sich beim Stehen in violette Nadeln umwandelt, die bei 96° schmelzen (Z., L.). — Nitrat $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N_2\cdot O\cdot NO_2$. Bräunlichgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (Z., L.).

$C_6H_4(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(:N)\cdot OH$

2.3'-Dimethyl-azobenzol-diazosulfonsäure-(4') $C_{14}H_{14}O_3N_4S$ nebenstehender Formel s. S. 87.

$C_6H_4(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot SO_3H$

2.4.3'.5'-Tetramethyl-azobenzol-diazoniumhydroxyd-(2') $C_{16}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Die Salze entstehen beim Einleiten nitroser Gase in die alkoholische, überschüssige Säure enthaltende Lösung von 2'-Amino-2.4.3'.5'-tetramethyl-azobenzol (S. 357) (ZINCKE, JAENKE,

$CH_3\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot N(:N)\cdot OH$

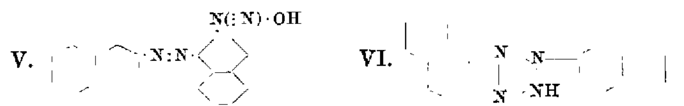
Vgl. S. 426 bis 428.

B. **21**, 541). — Die Salze liefern mit Zinkstaub in Alkohol 2.4.3'.5'-Tetramethyl-azobenzol (S. 74), mit Zinnchlorür in Alkohol das [2.4-Dimethyl-phenyl]-dimethyl-benzotetrazindihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4021) (Z., J.). — Chlorid. Braunrote Nadeln. — Tribromid, Perbromid $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N_2 \cdot Br_3$. Blutrote Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 127—129°. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure. — Sulfat. Ziegelrote Nadeln. — Nitrat. Bräunliche Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2.3.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-azobenzol-diazoniumhydroxyd-(6) $C_{18}H_{22}ON_4$, Formel I (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* s. unten bei dem Nitrat. — Das Chlorid liefert bei der Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zinnchlorür das [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-trimethyl-benzotetrazindihydrid der Formel II (Syst. No. 4021) (Zincke, Jaenke, *B.* **21**, 547). — Tribromid, Perbromid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot N_2 \cdot Br_3$. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag. F.: 122—124° (Zers.) (Z., J.). — Nitrat $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot N:N \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot N_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Man leitet nitrose Gase in ein Gemisch aus 1 Tl. 6-Amino-2.3.5.2'.4'.5'-hexamethyl-azobenzol (S. 359), 10 Tln. Eisessig und 3 Tln. konz. Salzsäure; auf Zusatz von Salpetersäure scheidet sich das Nitrat aus (Z., J., *B.* **21**, 546). Rotbraune Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Benzolazo-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{16}H_{12}ON_4$, Formel III (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* s. unten bei dem Chlorid. — Die Salze sind leicht zersetzlich (Zincke, Lawson, *B.* **20**, 2898). Das Chlorid wird in essigsaurer Lösung durch Zinnchlorürlösung zu dem Phenylnaphthotetrazindihydrid der Formel IV (Syst. No. 4024) reduziert (Z., L.; vgl. Z., Jaenke, *B.* **21**, 540). Das Chlorid wird durch Wasser unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) zersetzt (Z., L.). — Chlorid. *B.* Man löst 1 Tl. 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (S. 369) in 15 Tln. heißem Eisessig, setzt 3 Tle. konz. Salzsäure hinzu und leitet nach dem Erkalten nitrose Gase ein; auf Zusatz von absol. Alkohol und Äther scheidet sich das Chlorid teilweise ab (Z., L., *B.* **20**, 2898). — Tribromid, Perbromid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot Br_3$. Hochrote Nadeln. Wird durch Alkohol rasch verharzt (Z., L.). — Sulfat. Braune Nadeln. Weniger löslich als das Chlorid (Z., L.). — Chloroplatinat $2 C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln (Z., L.).

1-β-Naphthalinazo-naphthalin-diazoniumhydroxyd-(2), [1.2'-Azonaphthalin]-diazoniumhydroxyd-(2) $C_{20}H_{14}ON_4$, Formel V (nur in Form von Salzen bekannt). *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man in eine mit Salzsäure versetzte eisessigsaure Lösung von 1-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(2) (S. 374) nitrose Gase einleitet (Z., L., *B.* **20**, 2900). —



Das Chlorid liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür das β-Naphthyl-naphthotetrazindihydrid der Formel VI (Syst. No. 4024) (Z., L.; vgl. Z., Jaenke, *B.* **21**, 540). Wird durch Wasser zersetzt unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von 1-β-Naphthalinazo-naphthol-(2) (S. 169) (Z., L.). — Perbromid. Braunrote Nadeln (Z., L.).

1-Benzolazo-naphthalin-isodiazohydroxyd-(4) $C_{16}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel (nur in Form des Natriumsalzes bekannt). — Natrium-[1-benzolazo-naphthalin-isodiazotat-(4)]. *B.* Durch Diazotierung von 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) (S. 361) und Erhitzen des Diazoniumsalzes mit wäßr. Natronlauge auf 130—150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 84609; *Frdl.* **4**, 668). Dunkelbraune Krystalle.

Vgl. S. 426 bis 428.

[4'-Diazo-diphenyl]-⟨4 azo 2⟩-[naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)] $C_{22}H_{15}O_3N_5S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man bringt in die stark angesäuerte Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit überschüssiges Benzidinsulfat, läßt einige Zeit stehen, filtriert dann und gibt zu der so erhaltenen Lösung von tetrazotiertem Benzidin Soda und hierauf 1 Mol.-Gew. naphthionsaures Natrium (LANGE, *B.* **19**, 1699). — Unlöslich in Wasser, Ammoniak und Soda. Verbindet sich mit Phenolen und Aminen in alkalischer Lösung.

[Formel: N:N·C₆H₄—C₆H₄·N:N·C₁₀H₅(NH₂)—SO₂, mit O-Brücke von N zu SO₂]

[Diphenyl - diazoniumhydroxyd - (4')] - ⟨4 azo 4⟩ - [diphenyl - diazoniumhydroxyd-(4')] $C_{24}H_{18}O_2N_6$ = HO·(N:)N·C₆H₄—C₆H₄·N:N·C₆H₄—C₆H₄·N(:N)·OH (nur in Form von Salzen bekannt). — **Chlorid** $[:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl]_2 + 2\,H_2O$. *B.* Man versetzt eine Aufschlämmung von 4 g [4-Amino-diphenyl]-⟨4' azo 4'⟩-[4-amino-diphenyl] (S. 380) in 400 ccm 1%iger Salzsäure mit 40 ccm 10%iger Natriumnitritlösung; man läßt die entstandene Lösung in Eis stehen und vervollständigt die Ausscheidung des Chlorids durch Zusatz von 40 ccm konz. Salzsäure (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* **39**, 3481). Gelbe, undeutlich ausgebildete prismatische Krystalle mit violettem Oberflächenglanz (aus wenig Wasser durch Salzsäure). Verpufft bei etwa 95° unter Ausstoßen gelber Dämpfe. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser leicht; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verd. Salzsäure. — **Nitrat.** Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich (W., K.). — **Chloroplatinat** $[:N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot Cl]_2 + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Flocken. Fast unlöslich in Wasser und verd. Säuren (W., K.).

3-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4')-diazoniumhydroxyd-(4) $C_{12}H_{10}O_5N_4S$ (s. nebenstehende Formel) bezw. seine Anhydroform $C_{12}H_8O_4N_4S$ [1]. *B.* Man versetzt das Natrium- oder Ammoniumsalz der 3'-Nitro-4'-amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 341) mit Natriumnitrit und Salzsäure und behandelt die ausgeschiedene Diazoverbindung mit Kaliumdicarbonat in Gegenwart von wenig Wasser; man löst das Reaktionsprodukt in Wasser und fällt mit Natriumchlorid das Natriumsalz (GEIGY & Co., D. R. P. 197036; *Frdl.* **9**, 349; *C.* **1908** I, 1507). — **Natriumsalz.** Mennigroter krystallinischer Niederschlag. Gibt mit β-Naphtholnatrium einen rein blauen Farbstoff.

[Formel: HO₃S·C₆H₄·N:N·C₆H₃(OH)·N(:N)·OH]

2.2'-Bis-diazo-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_6O_6N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 3 g 2.2'-Diamino-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 409) mit 5 g Salzsäure, 50 g Alkohol und überschüssigem Äthylnitrit, bis die braune Farbe des Niederschlags in Gelb übergegangen ist (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 21). — Gelbes Pulver. Enthält, im Vakuum getrocknet, 2 H_2O. Verpufft beim Erhitzen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. In Alkalien rot löslich. Wird erst durch längeres Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt.

[Formel: O—N:N ... N:N—O; O₂S·C₆H₃·N:N·C₆H₃·SO₂]

4-Diazo-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4') $C_{12}H_8O_9N_4S_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-Amino-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4') (S. 413), angewandt als Kaliumsalz, und salzt aus (JUNGHAHN, NEUMANN, *B.* **33**, 1370). — $K_2C_{12}H_6O_9N_4S_3$. Braune Nadeln. Zersetzt sich an der Luft, sowie beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Alkohol resultiert ein rotes Pulver, wahrscheinlich saures azobenzoltrisulfonsaures Kalium.

[Formel: HO₃S·C₆H₄·N:N·C₆H₂(SO₃H)(SO₂·O)—N:N]

[1] Zur Konstitution vgl. die Angaben auf Seite 585.

Vgl. S. 426 bis 428.

XIV. Azoxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die vom Typus $R \cdot (N_2O) \cdot H$ ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Die von KEKULÉ in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 689, 690, 743 den Azoxyverbindungen gegebene Formulierung $R \cdot N \overset{}{\underset{O}{—}} N \cdot R$, nach der das Sauerstoffatom der N_2O-Gruppe an beide Stickstoffatome gebunden erscheint, war lange Zeit allgemein üblich. Doch zogen bereits BAMBERGER, *B.* **29**, 2413 Anm. 2, BRÜHL, *B.* **31**, 1361; *Ph. Ch.* **25**, 602 und ANGELI in der Abhandlung: Über einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs [Stuttgart 1908], S. 19 auch die Formulierung $\underset{\ddot{O}}{R \cdot N : N \cdot R}$ in Betracht. In neuerer Zeit ist diese von ANGELI (vgl. die Abhandlungen: Über die Konstitution der Azoxyverbindungen [Stuttgart 1913], S. 447 und *G.* **46** II [1916], 67) durch Darstellung von Azoxyverbindungen mit ungleichen Radikalen in je zwei strukturisomeren Formen $\underset{\ddot{O}}{R \cdot N} : N \cdot R'$ und $R \cdot N : \underset{\ddot{O}}{N} \cdot R'$ begründet und durch spektrochemische Untersuchungen von v. AUWERS, HEIMKE, *B.* **61** [1928], 1037, 1040 und von SZEGÖ, *B.* **61**, 2087; **62** [1929], 736 bestätigt worden.

Auch Azoxyverbindungen mit gleichen Radikalen sind in einigen Fällen in zwei isomeren Formen erhalten worden; hier ist Diastereoisomerie im Sinne der Formeln $\begin{matrix} R \cdot N : O \\ \ddot{} \\ R \cdot N \end{matrix}$ und $\begin{matrix} R \cdot N : O \\ \ddot{} \\ N \cdot R \end{matrix}$ anzunehmen (vgl. ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** I [1911], 897; AN., *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 208; *G.* **46** II [1916], 74; E. MÜLLER, HORY, KRÜGER, KREUTZMANN, *A.* **493** [1932], 166; E. MÜLLER, KREUTZMANN, *A.* **495** [1932], 132).

Nomenklatur. Die Verschiedenheit der Konstitution der Isomeren $\underset{\ddot{O}}{R \cdot N} : N \cdot R'$ und $R \cdot N : \underset{\ddot{O}}{N} \cdot R'$ läßt sich im Sinne des folgenden Beispiels ausdrücken:

$\underset{\ddot{O}}{C_6H_5 \cdot N} : N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ und $C_6H_5 \cdot N : \underset{\ddot{O}}{N} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

N-Phenyl-N'-nitrophenyl-diimid-N-oxyd — N-Phenyl-N'-nitrophenyl-diimid-N'-oxyd

(vgl. BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2278 Anm. 2).

A. Azoxyderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindung $C_nH_{2n}ON_2 = C_nH_{2n-1} \cdot (N_2O) \cdot H$.

Verbindung $C_{10}H_{20}ON_2 = H_2C\langle{}^{CH(CH_3)\text{———}CH_2}_{CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2]}\rangle CH \cdot (N_2O) \cdot H$.

3.3'-Azoxy-p-menthan $C_{20}H_{38}ON_2 = H_2C\langle{}^{CH(CH_3)\text{———}CH_2}_{CH_2 \cdot CH[CH(CH_3)_2]}\rangle CH \cdot (N_2O) \cdot HC\langle{}^{CH_2\text{———}CH(CH_3)}_{CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2}\rangle CH_2$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XV, S. 67.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_2 = C_nH_{2n-7} \cdot (N_2O) \cdot H$.

1. Verbindung $C_6H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot H$.

Azoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$. Existiert in zwei diastereoisomeren (vgl. hierzu S. 620) Formen, dem Azoxybenzol vom Schmelzpunkt 36° (gewöhnlichem Azoxybenzol) und dem Azoxybenzol vom Schmelzpunkt 84° (Isoazoxybenzol).

a) Azoxybenzol vom Schmelzpunkt 36°, gewöhnliches Azoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$.

Bildung. Als Hauptprodukt neben vielen anderen Verbindungen durch Zersetzung des Nitrosobenzols (Bd. V, S. 230) beim Erhitzen in geschlossenem Gefäß auf 100°, bei mehrmonatigem Stehen in Benzollösung im Dunkeln, rascher im Licht, oder bei mehrtägigem Erhitzen in Benzol (Bamberger, *B.* **35**, 1606, 1610, 1613, 1614). Aus Nitrosobenzol durch Einw. von wäßriger Natronlauge langsam bei Zimmertemperatur, rasch bei 100°, neben kleineren Mengen zahlreicher anderer Verbindungen (Bam., *B.* **33**, 1939), durch Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Kühlung, neben kleinen Mengen Isoazoxybenzol (S. 624) (Reissert, *B.* **42**, 1366), durch Einw. von methylalkoholischem oder äthylalkoholischem Kali unter Kühlung, neben sehr geringen Mengen anderer Verbindungen (Bam., *B.* **35**, 732), durch Einw. von äther. Kaliumäthylatlösung unter Kühlung, neben einem hellgelben, in Wasser leicht löslichen Kaliumsalz (Hantzsch, Lehmann, *B.* **35**, 905). Beim Behandeln von Nitrosobenzol mit Piperidin bei 5° (Spiegel, Kaufmann, *B.* **41**, 680). Beim 12-stündigen Stehen von Nitrosobenzol mit Formaldehydlösung und Methylalkohol im geschlossenen Gefäß, neben geringen Mengen anderer Verbindungen (Bam., *B.* **35**, 737). — Bei der Reduktion von Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (Alexejew, Monographie der Azoverbindungen [Kiew 1867], S. 46; *Z.* **1867**, 33; vgl. Al., *Bl.* [2] **1**, 326; *Z.* **1864**, 348), neben geringen Mengen Azobenzol und Spuren Anilin (Moltschanowski, Ж. **14**, 225 Anm. 3). Man versetzt allmählich eine alkoh. Lösung von 400 g Nitrobenzol mit 5824 g Natriumamalgam (3,8%, Natrium enthaltend) und destilliert das überschüssige Nitrobenzol mit Wasserdampf ab, wobei auch etwas Azoxybenzol übergeht (Mo., Ж. **14**, 224). Man kocht 1000 ccm acetonfreien Methylalkohol, 200 g Natriumhydroxyd und 150 g Nitrobenzol 3 Stunden, destilliert den Alkohol ab und gießt den Rückstand in kaltes Wasser (Lachman, *Am. Soc.* **24**, 1180; vgl. Rasenack, *B.* **5**, 365). Man kocht die Lösung von 10 Tln. Natrium in 250 Tln. Methylalkohol 5—6 Stunden mit 30 Tln. Nitrobenzol (Klinger, *B.* **15**, 866; **16**, 941 Anm.). Man kocht Nitrobenzol mit „aktiviertem" Natriummethylat in Xylol 7 Stunden (Brühl, *B.* **37**, 2076). Zur Bildung von Azoxybenzol aus Nitrobenzol mit Natriumalkoholatlösung oder anderen alkoh. Alkalien vgl. Rotarski, Ж. **37**, 570, 573; *C.* **1905** II, 894. Beim Erwärmen von Nitrobenzol mit trocknem Ätzkali bilden sich aus 5 Mol.-Gew. Nitrobenzol 1 Mol.-Gew. Azoxybenzol und 3 Mol.-Gew. 2-Nitro-phenol (Lepsius; vgl. Wohl, Aue, *B.* **34**, 2444 Anm. 2). Beim Kochen von Nitrobenzol mit alkoh. Kaliumhydroxyd, neben etwas Anilin und anderen Produkten (Zinin, *J. pr.* [1] **36**, 98; G. Schultz, H. Schmidt, *A.* **207**, 328). Bei der Reduktion von Nitrobenzol in verdünnter äthylalkoholischer Lösung mit 5%igem Magnesiumamalgam (Evans, Fry, *Am. Soc.* **26**, 1161). Beim Erhitzen von Nitrobenzol in alkoh. Lösung mit Calciumspänen unter Zusatz von wenig Quecksilberchlorid- oder Kupfersulfat-Lösung (Beckmann, *B.* **38**, 904). Aus Nitrobenzol durch Reduktion mit Eisen und Natronlauge bei 100—120° (Chem. Fabr. Weiler-ter Meer, D. R. P. 138496; *Frdl.* **6**, 1292; *C.* **1903** I, 372), durch 36-stündiges Erhitzen mit 1 Tl. Eisenkies und 3 Tln. 60%iger Natronlauge unter Rückfluß (Bayer & Co., D. R. P. 204653; *C.* **1909** I, 234). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit amorphem Phosphor in Gegenwart von Alkalien, neben Anilin, Hydrazobenzol und Azobenzol (Weyl, *B.* **40**, 973). Bei 48-stündigem Erwärmen von 1 Tl. Nitrobenzol mit 3 Tln. 60%iger Natronlauge und 1 Tl. Steinkohle auf 110—140° (Bayer & Co., D. R. P. 210806; *C.* **1909** II, 163). Bei 8-stündigem Kochen von 25 g Nitrobenzol mit 30 g arseniger Säure, 40 g Natriumhydroxyd und 400 g Wasser (Loesner, *J. pr.* [2] **50**, 564; vgl. L., D. R. P. 77563; *Frdl.* **4**, 42). Neben Azobenzol beim Erhitzen von 100 kg Nitrobenzol mit 300 kg 60%iger Natronlauge und 200 kg Natriumsulfid ($Na_2S + 9H_2O$) auf 140° (Höchster Farbw., D. R. P. 216246; *C.* **1909** II, 2104). Neben anderen Produkten bei der Einw. des Lichtes auf Gemische von Benzaldehyd und Nitrobenzol (Ciamician, Silber, *B.* **38**, 1179, 1184; *G.* **36** II, 190; *R. A. L.* [5] **14** I, 271). Azoxybenzol entsteht ferner, neben Azobenzol, durch elektrochemische Reduktion des Nitrobenzols in wäßrig-alkoholischer Kalilauge an einer Blei- oder Quecksilberkathode bei 30—50°; man unterbricht die Reduktion, bevor alles Nitrobenzol reduziert ist (Elbs, *Ch. Z.* **17**, 209). Eine Lösung von Nitrobenzol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge liefert bei der elektrochemischen Reduktion an einer Platinkathode mit konstantem Kathodenpotential von —0,93 Volt bei Zimmertemperatur fast ausschließlich Azoxybenzol, neben Spuren Hydrazobenzol und Anilin (Haber, *Z. El. Ch.* **4**, 507). Azoxybenzol wird ausschließliches Produkt, wenn man die Suspension des Nitro-

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

benzols in 2—4%iger wäßriger Natronlauge oder in entsprechend konzentrierten Alkalisalzlösungen an Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden unter gutem Rühren bei einer Stromdichte von 5—7 Amp. pro 100 qcm und einer Temperatur von 90° reduziert (LÖB, *Z. El. Ch.* 7, 336; *B.* **33**, 2332; *Ph. Ch.* **34**, 662; D. R. P. 116467; *C.* **1901** I, 149). Zur Bildung von Azoxybenzol aus Nitrobenzol durch Elektrolyse der wäßrig-alkalischen Suspension bei 80° ohne Diaphragma unter Anwendung einer Nickelkathode von großer Oberfläche vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 127727; *C.* **1902** I,446; BRAND, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen, AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIII [Stuttgart 1908], S. 176. Die Ausbeute an Azoxybenzol bei der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols in natronalkalischer Suspension ist bei gleichem Kathodenpotential von der Art des Kathodenmaterials unabhängig (LÖB, MOORE, *Ph. Ch.* **47**, 418, 443). Azoxybenzol entsteht neben Phenylhydroxylamin bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrobenzol in ammoniakalisch-alkoholischer Chlorammoniumlösung an Platinkathode bei 17—20° oder Bleikathode bei 12° (HABER, SCHMIDT, *Ph. Ch.* **32**, 272, 283). Entsteht als Nebenprodukt auch bei der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung, so neben Benzidin und anderen Produkten, bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Platin- oder Nickelkathode (HÄUSSERMANN, *Ch. Z.* **17**, 129; HABER, *Z. El. Ch.* **4**, 510; LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 323, 325).

Azoxybenzol entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Anilin mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung (PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **7**, 622). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Oxydation von Anilin in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Formaldehyd bei 0—1° (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 342; *A.* **311**, 87). Durch Einw. von metallischem Natrium auf das Gemisch von Anilin und Nitrobenzol und Behandeln der entstandenen Verbindung [vielleicht $C_6H_5 \cdot N(:O)(ONa) \cdot N(Na) \cdot C_6H_5$] mit Wasser (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **15** I, 481; vgl. auch ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** II, 659). — Beim Schmelzen von Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2), neben Anilin (BAMBERGER, LAGUTT, *B.* **31**, 1505 Anm. 2). Bei 60—70-stündigem Leiten von Luft durch eine trockne benzolische Lösung von Phenylhydroxylamin, neben geringen Mengen Harz (BAM., *B.* **33**, 121). Beim Stehen der wäßr. Lösung von Phenylhydroxylamin an der Luft oder rascher beim Leiten von Sauerstoff durch die wäßr. Lösung (BAM., *B.* **27**, 1550; **33**, 113). Beim Kochen von Phenylhydroxylamin mit Wasser, neben anderen Produkten (BAM., *B.* **27**, 1551). Bei der Einw. von wäßr. Natronlauge auf Phenylhydroxylamin unter Luftabschluß, neben Anilin (BAM., BRADY, *B.* **33**, 272). Beim Leiten von Sauerstoff durch die Lösung oder Suspension von Phenylhydroxylamin in wäßr. Natronlauge, neben etwas Nitrobenzol und sehr geringen Mengen anderer Produkte (BAM., *B.* **33**, 118; BAM., BRADY, *B.* **33**, 273). Fast ausschließlich bei mehrmonatiger Einw. von genau neutralisierter Wasserstoffsuperoxydlösung auf Phenylhydroxylamin bei Luftabschluß (BAM., *B.* **33**, 119). Bei 24-stündiger Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf Phenylhydroxylamin in Gegenwart von Natronlauge, neben etwas Nitrobenzol und sehr geringen Mengen anderer Produkte (BAM., *B.* **33**, 119). Fast ausschließlich bei der Oxydation von Phenylhydroxylamin mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (REISSERT, *B.* **29**, 641 Anm.; vgl. BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 342 Anm. 1). Neben anderen Produkten durch Behandeln von Phenylhydroxylamin mit alkoholischer oder wäßriger Schwefelsäure oder mit alkoholischem Chlorwasserstoff (BAM., LAGUTT, *B.* **31**, 1501, 1502, 1503). Beim Erhitzen von Phenylhydroxylamin mit Eisessig auf 100°, neben Anilin und geringen Mengen 4-Amino-diphenylamin (BAM., LA., *B.* **31**, 1505 Anm. 1). Als Hauptprodukt neben geringen Mengen Nitrosobenzol beim Behandeln der wäßr. Suspension von Phenylhydroxylamin mit einer wäßr. Lösung von Quecksilberacetamid (FORSTER, *Soc.* **73**, 786). Als ausschließliches Produkt bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Phenylhydroxylamin in alkoh. Lösung (BAM., RENAULD, *B.* **30**, 2278; BAM., RISING, *A.* **316**, 257). Beim Erhitzen von Phenylhydroxylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 130°, neben anderen Verbindungen (BAM., LA., *B.* **31**, 1506). — Neben Azobenzol beim Behandeln von Hydrazobenzol (Bd. XV, S. 123) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Nitrosobenzol (HABER, C. SCHMIDT, *Ph. Ch.* **32**, 280, 282; vgl. BAM., *B.* **33**, 3509), oder mit Nitrobenzol (HA., SCHM., *Ph. Ch.* **32**, 281). Durch Oxydation von Azobenzol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure im Druckrohr bei 150—250° (PETRIEW, *B.* **6**, 557).

Beim Erhitzen von Isoazoxybenzol (S. 624) auf 67° (REISSERT, *B.* **42**, 1368).

Beim Erwärmen von Glyoxim-N.N'-diphenyläther (Syst. No. 4620) mit alkoh. Kali, neben Anilin (v. PECHMANN, *B.* **30**, 2878).

Darstellung. Aus Nitrobenzol durch Kochen mit Natriummethylatlösung (s. S. 621): L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 212, durch Kochen mit einer wäßr. Lösung von arsenigsaurem Natrium (s. S. 621): Organic Syntheses, Vol. XI [New York 1931], S. 16.

Physikalische Eigenschaften. Hellgelbe Nadeln. Nach KNIPSCHEER, *R.* **22**, 21 läßt sich Azoxybenzol in Form farbloser Plättchen erhalten, wenn man es mit einem Gemisch von 4 Tln. Eisessig und 1 Tl. Essigsäureanhydrid, das mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auf

150—180° erhitzt und die Lösung längere Zeit an der Luft stehen läßt. Rhombisch (BODEWIG, *Z. Kr.* **3**, 411; *J.* **1879**, 465). F: 36° (ZININ, *J. pr.* [1] **36**, 99). Azoxybenzol ist mit überhitztem Wasserdampf bei 140—150° leicht flüchtig (RASSOW, RÜLKE, *J. pr.* [2] **65**, 105 Anm.). D_4^{26}: 1,1590 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218); D_{20}^{20}: 1,248 (ROBERTSON, *Soc.* **81**, 1242). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Z., *J. pr.* [1] **36**, 99). 100 Tle. einer bei 16° gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten 17,5 Tle. Azoxybenzol (MOLTSCHANOWSKI, *Ж.* **14**, 226). 100 g 94%iger Alkohol lösen bei 0° 5 g, bei 15° 11,4 g, 100 g Ligroin (Kp: 70—80°) lösen bei 0° 10,7 g, bei 15° 43,5 g Azoxybenzol (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1181). Molekulare Gefrierpunktserniedrigung: 85 (BRUNI, *R. A. L.* [5] **11** II, 191). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 714, in Naphthalin: AU., *Ph. Ch.* **32**, 54. n_α^{26}: 1,65103; n_D^{26}: 1,66438 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 219). Schmelzwärme: BRUNNER, *B.* **27**, 2106. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1529,5 Cal., bei konstantem Druck: 1530,1 Cal. (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 161); bei konstantem Vol.: 1541,1 Cal., bei konstantem Druck: 1541,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 774; *A. ch.* [8] **14**, 185).

Chemisches Verhalten. Azoxybenzol wird durch Einw. direkten Sonnenlichtes zu 2-Oxy-azobenzol (S. 90) isomerisiert; diffuses Sonnenlicht wirkt nur sehr schwach isomerisierend; Auerlicht ist ohne Einwirkung (KNIPSCHEER, *R.* **22**, 15, 16). Wird durch Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 240—250° zum Teil in 2- und 4-Oxy-azobenzol umgelagert; im Reaktionsprodukt ist auch Azobenzol enthalten (KN., *R.* **22**, 7). Umlagerung durch Schwefelsäure s. u., durch Essigsäureanhydrid s. S. 624. Bei der trocknen Destillation von Azoxybenzol entstehen Azobenzol, Anilin (ZININ, *J. pr.* [1] **36**, 100; vgl. auch RASENACK, *B.* **5**, 365; SCHULTZ, SCHMIDT, *A.* **207**, 329) und wenig Nitrosobenzol (BAMBERGER, *B.* **27**, 1182). Bei der elektrolytischen Reduktion des Azoxybenzols in alkoh. Natronlauge an einer Platinkathode entsteht Hydrazobenzol (Bd. XV, S. 123) (HABER, SCHMIDT, *Ph. Ch.* **32**, 274). Bei der elektrochemischen Reduktion des Azoxybenzols in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Quecksilberkathode bei gewöhnlicher Temperatur (LÖB, *B.* **33**, 2333; *Z. El. Ch.* **7**, 337; *Ph. Ch.* **34**, 662; vgl. HA., *Z. El. Ch.* **4**, 511) oder in Salzsäure (D: 1,13), in Gegenwart von etwas Zinnchlorür (1—1,5% der angewandten Salzsäure) an einer Nickelkathode bei 60—80° (LÖB, *Z. El. Ch.* **7**, 597; D. R. P. 122046; *Frdl.* **6**, 77; *C.* **1901** II, 249) entsteht als Hauptprodukt Benzidin (Bd. XIII, S. 214) neben geringen Mengen Anilin und Diphenylin (Bd. XIII, S. 211). Über die elektrolytische Reduktion des Azoxybenzols zu Benzidin in saurer Lösung in Gegenwart von Titanverbindungen vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 168273; *C.* **1906** I, 1199, in Gegenwart von Vanadinverbindungen vgl. Hö. F., D. R. P. 172654; *C.* **1906** II, 724. Azoxybenzol geht beim Behandeln in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam in Hydrazobenzol über (ALEXEJEW, Monographie der Azoverbindungen [Kiew 1867], S. 27, 47; *Z.* **1867**, 34). Auch bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit einer neutralen wäßrigen Lösung von Chromchlorür entsteht Hydrazobenzol (PETIT, *A. ch.* [6] **18**, 187). Bei 6-stündigem Kochen von Azoxybenzol mit Hydroxylamin in Gegenwart von überschüssigem methylalkoholischem Kali bleibt Azoxybenzol fast unverändert; erhitzt man 16 Stunden in einer Druckflasche auf 100°, so erhält man Azobenzol neben sehr geringen Mengen Anilin, 2- und 4-Oxy-azobenzol (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1193). Reduktion des Azoxybenzols mit Eisen und Natronlauge: Chem. Fabr. WEILER-TER MEER, D. R. P. 138496; *Frdl.* **6**, 1292; *C.* **1903** I, 372. Behandelt man 5 g Azoxybenzol mit einer Lösung von Zinnchlorür (aus 10 g Zinn) in Alkohol, so erhält man hauptsächlich Anilin und nur wenig Benzidin (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* **207**, 325). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit Jodwasserstoffsäure in offenem Gefäß erfolgt Bildung von Benzidin (SENDZIUK, *Z.* **1870**, 267; WERIGO, *A.* **165**, 202). Konz. Salzsäure wirkt auf Azoxybenzol erst beim Erhitzen auf über 200° und dann weitgehend zersetzend ein (LACH., *Am. Soc.* **24**, 1193). Beim Erhitzen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (D: 1,38) im Druckrohr entsteht 2.4-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 655) (SENDZIUK, *Z.* **1870**, 266; WERIGO, *A.* **165**, 202). Bei mäßigem Erwärmen von Azoxybenzol mit konz. Schwefelsäure entstehen 4-Oxy-azobenzol (S. 96) und Azobenzol (WALLACH, BELLI, *B.* **13**, 525; WA., KIEPENHEUER, *B.* **14**, 2617); daneben bilden sich 2-Oxy-azobenzol (S. 90) (BAMBERGER, *B.* **33**, 3192), 4-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(4′) (S. 272), Amylamin (wahrscheinlich normales) und ein schwarzes amorphes Pulver (unschmelzbar und unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln) (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1181). Erhitzt man 1 Tl. Azoxybenzol mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 100—110°, bis sich die Mischung klar in Wasser löst, so erhält man eine Monosulfonsäure $C_{12}H_9ON_2 \cdot SO_3H$ (S. 624), eine Disulfonsäure $C_{12}H_8ON_2(SO_3H)_2$ (S. 624), eine Trisulfonsäure $C_{12}H_7ON_2(SO_3H)_3$ (S. 625) und eine Tetrasulfonsäure $C_{12}H_6ON_2(SO_3H)_4$ (S. 625); die letzten drei Säuren entstehen in größerer Menge — wobei die Trisulfonsäure immer vorwiegt —, wenn man 2—3 Stunden mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 150° erhitzt (WILSING, *A.* **215**, 229; vgl. LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1189). — Beim Behandeln von Azoxybenzol mit Salpetersäure (D: 1,45) entsteht als Hauptprodukt 4-Nitro-azoxybenzol und daneben etwas 2-Nitro-azoxybenzol (ZI., *A.* **114**, 218; SCHMIDT, *A.* **122**, 168; *Z.* **1869**, 417; WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3262, 3271; vgl. ZI., *J. pr.* [1] **36**, 100; LAURENT, GERHARDT, *A.* **75**, 71; *J.* **1849**, 442). Durch Eintragen von Azoxybenzol in Salpeterschwefelsäure unter Kühlung

erhält man 2.4.2'- und 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol, neben anderen Produkten (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 319; vgl. SCHMIDT, *Z.* **1869**, 421; WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3261, 3263, 3280). Azoxybenzol wird in geschmolzenem Zustand oder in alkoh. Lösung durch Chlor nicht angegriffen (ZI., *J. pr.* [1] **36**, 100). Bei der Einw. von Brom auf eine Lösung von Azoxybenzol in möglichst wenig Kohlenstofftetrachlorid unter Kühlung bildet sich Azoxybenzoldibromid (s. u.) (WOHL, *B.* **36**, 4140). Beim Stehen einer Lösung von Azoxybenzol in Kohlenstofftetrachlorid oder Chloroform mit Phosphorpentachlorid in geschlossenem Gefäß entsteht unter Entwicklung von Chlor Azobenzol (KNIPSCHEER, *R.* **22**, 27; vgl. WERIGO, *A.* **165**, 202). Über die Einw. von PBr_5 auf Azoxybenzol in äther. Lösung vgl. WERIGO, *A.* **165**, 203. Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf Azoxybenzol in Petroläther entsteht in geringer Menge 4-Chlor-azobenzol (KN., *R.* **22**, 28).

Durch Behandeln von Azoxybenzol mit Benzol und Aluminiumchlorid und nachfolgende Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser werden (neben anderen Produkten) 4-Benzolazo-diphenyl (S. 83) und Diphenyl-⟨4 azo 4⟩-diphenyl (S. 83) gebildet (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* **1904** I, 1491). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 170° tritt keine Reaktion ein, bei 200—205° werden 2-Oxy-azobenzol und Spuren des Acetylderivates dieser Verbindung, aber kein 4-Oxy-azobenzol gebildet (KNIPSCHEER, *R.* **22**, 19). Acetylchlorid gibt bei niedriger Temperatur ein in rötlichen Flocken sich abscheidendes, aber nur bei Gegenwart von überschüssigem Acetylchlorid beständiges Additionsprodukt; erhitzt man im Druckrohr auf 140—150°, so entstehen 4.4'-Dichlor-azobenzol und 4-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 611) (KN., *R.* **22**, 21, 22). Butyrylchlorid liefert gleichfalls ein rötliches, unbeständiges Additionsprodukt (KN., *R.* **22**, 24). Benzoylchlorid reagiert bei 150—160° unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bildung von Azobenzol und anderen Produkten (KN., *R.* **22**, 26). Azoxybenzol wird durch 4-stündiges Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 110° nicht verändert (LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1193). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit 1 Mol.-Gew. Hydrazobenzol in Gegenwart von alkoh. Kali entsteht quantitativ Azobenzol (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 459). Diäthylzink wirkt auf Azoxybenzol in der Kälte nicht ein, in der Wärme findet unter Gasentwicklung sehr komplizierte Reaktion statt (LACH., *Am. Soc.* **24**, 1193).

b) Azoxybenzol vom Schmelzpunkt 84°, Isoazoxybenzol $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* Entsteht neben dem gewöhnlichen Azoxybenzol, wenn man 15 g Nitrosobenzol in 300 ccm 96%igem Alkohol löst und bei 9° ein Gemisch von 30 ccm 2n-Natronlauge und 40 ccm 96%igem Alkohol hinzufügt, wobei die Lösung sich auf 23° erwärmt; man trennt die Isomeren durch Verreiben mit kaltem Petroläther, in welchem Azoxybenzol sich leicht, Isoazoxybenzol schwer löst (REISSERT, *B.* **42**, 1367). — Fast farblose Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 84°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Petroläther; in wäßr. Alkohol leichter löslich als das gewöhnliche Azoxybenzol. Die Lösungen sind nur schwach gelb. — Bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Wird durch Erhitzen auf 67° auf dem Wasserbad, rascher bei höherer Temperatur, in das gewöhnliche Azoxybenzol umgelagert.

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Azoxybenzol.

Azoxybenzoldibromid $C_{12}H_{10}ON_2Br_2$. *B.* Aus Azoxybenzol (F: 36°) und Brom in Kohlenstofftetrachlorid unter Kühlung mit Kältegemisch (WOHL, *B.* **36**, 4140). — Rotbraune Krystallmasse. Gibt leicht Brom ab.

Monosulfonsäure $C_{12}H_{10}O_4N_2S$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Azoxybenzol (F: 36°) mit 5 Tln. rauchender Schwefelsäure solange auf 100—110°, bis eine Probe sich klar in Wasser löst (WILSING, *A.* **215**, 228; vgl. indessen LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1181, 1189). — Rötliche, metallglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und verd. Säuren (W.). Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür kein Anilin; Brom wirkt auf eine kochende Lösung des Kaliumsalzes nicht ein (W.). Das Chlorid krystallisiert aus Äther in rotgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 122°, das Amid krystallisiert aus Alkohol in fleischfarbenen Blättchen vom Schmelzpunkt 212° (W.). — $KC_{12}H_9O_4N_2S + H_2O$. Gelbrote Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,85 Tle. wasserfreies Salz; schwer löslich in Alkohol (W.). Gelbliche bis rötliche, stark glänzende Blättchen (aus Wasser) (W.). — $Ba(C_{12}H_9O_4N_2S)_2$. Rötlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser (W.).

Disulfonsäure $C_{12}H_{10}O_7N_2S_2$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Azoxybenzol (F: 36°) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Stdn. auf 150°, neutralisiert die mit Wasser verdünnte und nach 24-stdg. Stehen filtrierte Flüssigkeit mit Kalk und fällt aus der filtrierten Lösung den gelösten Kalk durch Kaliumcarbonat aus; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich erst das Kaliumsalz der Disulfonsäure $C_{12}H_{10}O_7N_2S_2$, hierauf jenes der Tetrasulfonsäure $C_{12}H_{10}O_{13}N_2S_4$ aus; das in der Mutterlauge verbleibende Kaliumsalz der Trisulfonsäure $C_{12}H_{10}O_{10}N_2S_3$ wird, nachdem das überschüssig zugesetzte Kaliumcarbonat in essigsaures Salz verwandelt ist, mit Alkohol ausgefällt (WILSING, *A.* **215**, 230; vgl. indessen LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1181, 1189). — Gelbrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in verdünnten Säuren (W.).

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Brom wirkt auf eine siedende Lösung des Kaliumsalzes nicht ein (W.). — $K_2C_{12}H_8O_7N_2S_2 - 2H_2O$. Dunkelrote Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich; schwer löslich in Alkohol (W.). — $Ag_2C_{12}H_8O_7N_2S_2$. Dunkelroter krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 150° (W.). — $BaC_{12}H_8O_7N_2S_2 + H_2O$. Rotgelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.).

Trisulfonsäure $C_{12}H_{10}O_{10}N_2S_3$, vielleicht 4-Oxy-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4') $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_2(SO_3H)_2\cdot OH$. *B.* Ist das Hauptprodukt der Einw. von viel rauchender Schwefelsäure auf Azoxybenzol (F: 36°) in der Wärme; vgl. S. 624 die Angaben bei der Disulfonsäure (WILSING, *A.* **215**, 234; vgl. indessen LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1181, 1189). — Rubinrote, grünlich schillernde Nadeln. Zerfließlich; weniger leicht löslich in Alkohol und in verd. Säuren als in Wasser, unlöslich in Äther (W.). Aus der Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich auf Zusatz von Brom 2.4.6-Tribrom-phenol ab (W.). Wird von Reduktionsmitteln in Sulfanilsäure und [4-Amino-phenol]-α-disulfonsäure (Bd. XIV, S. 818) zerlegt (W.). Das Chlorid scheidet sich aus Benzol als rotes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 217—220° ab; das Amid bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 260° (W.). — $K_3C_{12}H_7O_{10}N_2S_3 + 3H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem, in jedem Verhältnis in heißem Wasser, schwer in Alkohol (W.). — Das Silbersalz ist ein dunkelroter Niederschlag, der sich in der Wärme sogleich unter Abscheidung eines Silberspiegels zersetzt (W.). — $Ba_3(C_{12}H_7O_{10}N_2S_3)_2 + 7H_2O$. Dunkelbrauner krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — $Pb_2C_{12}H_6O_{10}N_2S_3 + 1^1/_2H_2O$. Hellroter krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker; ziemlich löslich in kaltem Wasser (W.).

Tetrasulfonsäure $C_{12}H_{10}O_{13}N_2S_4$. *B.* Beim Erhitzen von Azoxybenzol (F: 36°) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 150°; s. S. 624 die Angaben bei der Disulfonsäure (WILSING, *A.* **215**, 241; vgl. indessen LACHMAN, *Am. Soc.* **24**, 1181, 1189). — Amorph. Die Lösung des Kaliumsalzes reduziert sogleich Silberlösung und gibt mit Bromwasser einen Niederschlag von Tribromphenol (W.). — $K_5C_{12}H_5O_{13}N_2S_4 + 7^1/_2H_2O$. Goldgelbe, kugelig vereinigte Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, schwer in Alkohol (W.). — $Ba_2C_{12}H_6O_{13}N_2S_4 + 7H_2O$. Gelbroter krystallinischer Niederschlag. Krystallisiert aus heißem Wasser in Warzen (W.).

Substituierte Azoxybenzole.

2.2'-Dichlor-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus o-Chlornitrobenzol und Natriummethylat in verdünnter methylalkoholischer Lösung (BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 148). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 56°.

3.3'-Dichlor-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von 5 Tln. m-Chlor-nitrobenzol mit 4 Tln. Ätzkali und 25 Tln. 85%/igem Alkohol (LAUBENHEIMER, *B.* **8**, 1623). Bei der Einw. von Natriumsulfid auf m-Chlor-nitrobenzol (NIETZKI, ROTHOF, *B.* **29**, 2474). — Hellockerfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 97°; sublimiert bei etwa 180° in Nadeln; 1 Tl. löst sich in 350 Tln. 85%/igem Alkohol bei 18°; schwer löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Äther (L.). Beim Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre auf 230—240° entsteht anscheinend ein Gemisch von verschiedenen Dichlor-oxy-azobenzolen; ebenso wirkt Belichtung der festen Substanz im direkten Sonnenlicht (KNIPSCHEER, *R.* **22**, 13). Liefert mit rauchender Schwefelsäure 3.3'-Dichlor-4-oxy-azobenzol (S. 120) und wenig 3.3'-Dichlor-azobenzol (S. 35) (G. SCHULTZ, *B.* **17**, 464).

4.4'-Dichlor-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Bei der Einw. von Natriumamalgam auf p-Chlor-nitrobenzol (ALEXEJEW, *Z.* **1866**, 269). Beim Kochen von 5 Tln. p-Chlor-nitrobenzol mit 2 Tln. Ätzkali und 25 Tln. 85%/igem Alkohol (LAUBENHEIMER, *B.* **8**, 1626; vgl. HEUMANN, *B.* **5**, 911; WILLGERODT, *B.* **14**, 2636; **15**, 1004). Neben anderen Produkten aus 1 Mol.-Gew. p-Chlor-nitrobenzol und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Na_2S in alkoh. Lösung (KEHRMANN, BAUER, *B.* **29**, 2362, 2365). Man trägt in eine absolut-ätherische Lösung von p-Chlor-nitrobenzol Natrium ein und behandelt das schwarze Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (HOFMANN, GEYGER, *B.* **5**, 916). Aus Nitrosobenzol bei der Einw. von käuflicher konzentrierter Salzsäure, von alkoh. Salzsäure, von Chlorwasserstoff in Chloroform oder von Chlorwasserstoff in Benzol, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 212, 217). Aus N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 10) und Nitrosobenzol (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2278). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol), benzolhaltige, fast farblose Prismen (aus Benzol). F: 154,5° (AL.), 155—156° (HEU.). Sublimiert unzersetzt (HEU.). Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (Ho., GEY.). — Liefert mit Schwefelammonium im geschlossenen Rohr bei 100° 4.4'-Dichlor-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 426) (Ho., GEY.). Beim Eintragen in rauchende Schwefelsäure entsteht 4.4'-Dichlor-azobenzol (S. 36) (HEU.).

[4-Chlor-benzolazoxy]-acetaldoxim $C_8H_8O_2N_3Cl = C_6H_4Cl\cdot(N_2O)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von β-[α-Oximino-äthyl]-4-chlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 427) mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung (BAMBERGER, *B.* **35**, 58; B., GROB, *B.* **35**, 77).

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

— Schwach gelbliche Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 101,5°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas löslich in Wasser, schwer in Petroläther (B., G.).

2.5.2′.5′-Tetrachlor-azoxybenzol $C_{12}H_6ON_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Aus 2.5-Dichlor-1-nitro-benzol und alkoh. Kali neben anderen Produkten (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1600). Man kocht das zunächst stark gefärbte Tetrachlor-azoxybenzol zur Entfernung des Farbstoffes mit Eisessig und etwas Salpetersäure (L., *B.* 8, 1627). — Hellgelbe Nadeln. F: 141,5° (L., *B.* 8, 1627).

3.5.3′.5′-Tetrachlor-azoxybenzol $C_{12}H_6ON_2Cl_4 = C_6H_3Cl_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3Cl_2$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dichlor-1-nitro-benzol mit alkoh. Kaliumhydrosulfid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 84). In geringer Menge bei der Einw. von alkoh. Natriumdisulfid Na_2S_2 auf 3.5-Dichlor-1-nitrobenzol (BLANKSMA, *R.* 28, 108). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172° (BE., K.), 190° (BL.).

3.3′-Dibrom-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Kochen von 13 Tln. m-Brom-nitrobenzol mit 8 Tln. Ätzkali und 50 Tln. 90⁰/₀igem Alkohol (GABRIEL, *B.* 9, 1405). Aus N-[3-Brom-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 11) und Nitrosobenzol (BAMBERGER, RENAULD, *B.* 30, 2278). — Hellgelbe Nadeln (aus siedendem, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Eisessig). F: 111—111,5°; fast unlöslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und warmem Nitrobenzol (G.).

4.4′-Dibrom-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Einw. von gesättigter Bromwasserstoffsäure, alkoh. Bromwasserstoff oder Benzol-Bromwasserstoff auf Nitrosobenzol, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* 32, 218). Aus p-Brom-nitrobenzol in Alkohol und Natriumamalgam (WERIGO, *A.* 165, 198). Man trägt in eine absolut-ätherische Lösung von p-Brom-nitrobenzol Natrium ein und behandelt das schwarze Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure (HOFMANN, GEYGER, *B.* 5, 919). Aus N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 11) und Nitrosobenzol (BAMBERGER, RENAULD, *B.* 30, 2278). Beim Erwärmen von N.N′-Bis-[4-brom-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) mit alkoh. Kalilauge (v. PECHMANN, *B.* 30, 2876). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175° (W.), 172° (H., G.; v. P.), 168,5—169,5° (BA., BÜ., Sz.). Leicht löslich in heißem Alkohol (W.).

3.5.3′.5′-Tetrachlor-4.4′-dibrom-azoxybenzol $C_{12}H_2ON_2Cl_4Br_2 = C_6H_2Cl_2Br\cdot(N_2O)\cdot C_6H_2Cl_2Br$. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Dichlor-4-brom-1-nitro-benzol in absol. Alkohol mit Zinnchlorür (1¹/₂ Mol.-Gew.), gelöst in absol. Alkohol, in Gegenwart von HCl, neben 3.5-Dichlor-4-brom-anilin (Bd. XII, S. 654) (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] 71, 518, 529). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 220—221°.

3.5.3′.5′-Tetrabrom-azoxybenzol $C_{12}H_6ON_2Br_4 = C_6H_3Br_2\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3Br_2$. *B.* In geringer Menge aus 3.5-Dibrom-1-nitro-benzol und alkoh. Natriumdisulfid Na_2S_2 (BLANKSMA, *R.* 28, 108). — F: 230° [1]).

2.4.6.2′.4′.6′-Hexabrom-azoxybenzol $C_{12}H_4ON_2Br_6 = C_6H_2Br_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_2Br_3$. *B.* Man löst 1 g N-[2.4.6-Tribrom-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 11) in 18 ccm warmem Eisessig, gibt zu dem durch Eiswasser ausgefällten Krystallbrei unter Umschütteln 8 Tropfen 66⁰/₀iger wäßriger Chromsäurelösung und läßt 20 Minuten stehen; 2.4.6-Tribrom-1-nitrosobenzol fällt aus; das Filtrat hiervon scheidet bei 2—3-tägigem Stehen das Hexabromazoxybenzol ab, während 1.3.5-Tribrom-benzol in Lösung bleibt (v. PECHMANN, NOLD, *B.* 31, 562, 564). — Rotgelbstichige Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 215° (Zers.). Sehr schwer löslich in den meisten Solvenzien außer in heißem Benzol oder Chloroform.

3.3′-Dijod-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2I_2 = C_6H_4I\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 10 Tln. m-Jodnitrobenzol, 8 Tln. Ätzkali und 50 Tln. Alkohol (GABRIEL, *B.* 9, 1409). Man diazotiert 3.3′-Diamino-azoxybenzol (S. 653) und behandelt die schwefelsaure Tetrazoverbindung mit Kaliumjodid (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* 69, 9). — Gelbe Nadeln. F: 118—119° (M., A.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig (G.).

4.4′-Dijod-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_2I_2 = C_6H_4I\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4I$. *B.* Aus 10 Tln. p-Jod-nitrobenzol, 10 Tln. Ätzkali und 100 Tln. Alkohol (GABRIEL, *B.* 9, 1408). — Hellgelbe Platten oder Schuppen. F: 199—199,5°. Wenig löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Nitrobenzol.

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von R. MEYER, W. MEYER, TAEGER, *B.* 53, 2042 für 3.5.3′.5′-Tetrabrom-azoxybenzol der Schmelzpunkt 196—197° angegeben.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2-Nitro-azoxybenzol $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$ [1]). *B.* Wird neben 4-Nitro-azoxybenzol (s. u.) erhalten, wenn man 1 Tl. Azoxybenzol (F: 36°) mit 5 Tln. Salpetersäure (D: 1,45) übergießt, die Reaktion durch vorsichtiges Erwärmen einleitet und dann unter guter Kühlung zu Ende gehen läßt; man trennt das sich ausscheidende Gemisch von 2- und 4-Nitro-azoxybenzol durch fraktionierte Extraktion mit siedendem Alkohol, in welchem die 2-Nitroverbindung leichter löslich ist als die 4-Nitroverbindung (ZININ, *A.* **114**, 218; vgl. WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3271). — Gelbe Nadeln oder Prismen. F: 49°; sehr leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol (Z.). Durch Reduktion mit siedendem alkoholischem Schwefelammonium entsteht 2-Phenyl-benzotriazol-N-oxyd (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3803) (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3271; vgl. Z.).

N
$N \cdot C_6H_5$
N
O

2.2′-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* In geringer Menge bei der Oxydation von o-Nitro-anilin mit Sulfomonopersäure (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3803, 3805). Bei der Einw. methylalkoholischer Kalilauge auf o-Nitroso-nitrobenzol (B., H., *B.* **36**, 3813). — Gelbliche Nadeln. F: 175,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, heißem Benzol, schwer in Alkohol, Ligroin.

3.3′-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der elektrochemischen Reduktion von 50 g m-Dinitro-benzol bei Gegenwart von 30 g Natriumacetat in 300 ccm Alkohol, 250 g Essigester und 150 ccm Wasser an einer Quecksilberkathode (BRAND, *B.* **38**, 4013). Entsteht neben anderen Produkten bei der elektrochemischen Reduktion von m-Dinitro-benzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Vanadylsulfat an einer Platinkathode (HOFER, JAKOB, *B.* **41**, 3195). Neben anderen Produkten bei 7—8-stdg. Kochen von m-Dinitro-benzol mit 10%iger Natronlauge (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 119). Entsteht neben anderen Produkten aus m-Dinitro-benzol auch bei der Einw. von alkoh. Natronlauge bei 55° (LOBRY DE BRUYN, *B.* **26**, 269; *R.* **13**, 126). Bei 48-stdg. Kochen von m-Dinitrobenzol in Methylalkohol mit Natriummethylat (KLINGER, PITSCHKE, *B.* **18**, 2552; vgl. LOBRY DE BRUYN, *B.* **26**, 269; *R.* **13**, 127). Beim Kochen von m-Dinitro-benzol in alkoh. Lösung mit Natriumsulfid (LOB. DE BRUYN, BLANKSMA, *R.* **20**, 118; BRAND, *J. pr.* [2] **74**, 465) oder mit Natriumdisulfid (BL., *R.* **20**, 141; BRAND). Bei der Reduktion von m-Dinitro-benzol mit alkoh. Zinnchlorürlösung (WILLGERODT, *B.* **25**, 608; vgl. FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71**, 514; FL., SIMON, *Soc.* **93**, 1477). Beim Kochen von m-Dinitro-benzol mit Zinkstaub in Alkohol (WI., *B.* **25**, 608). Durch Reduktion von m-Dinitro-benzol mit 5%igem Magnesiumamalgam in verdünnter äthylalkoholischer, sowie in verd. methylalkoholischer Lösung (EVANS, FRY, *Am. Soc.* **26**, 1162, 1165). Bei der Oxydation von m-Nitro-anilin mit neutralisierter Sulfomonopersäure (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3807). — Schwach gelbliche Nadeln (aus konz. Salpetersäure) (BAM., HÜ.); fast weiße Nadeln (aus konz. Ameisensäure) (BRAND). F: 143° (BL.), 144—145° (BAM., HÜ.), 146,5° (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3274; BRAND, *B.* **38**, 4013). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Benzol und Toluol (KL., PI.); schwer löslich in kalter konzentrierter Ameisensäure (BRAND, *B.* **38**, 4013). — Beim Erhitzen in einer CO_2-Atmosphäre auf 250° entsteht anscheinend ein Gemisch verschiedener Dinitro-oxy-azobenzole (KNIPSCHEER, *R.* **22**, 13). Liefert durch Reduktion mit Schwefelammonium neben der entsprechenden (nicht näher untersuchten) Hydrazoverbindung ca. 40% m-Nitro-anilin (FL., *J. pr.* [2] **71**, 536; vgl. WE., STI., *B.* **32**, 3274). 3.3′-Dinitro-azoxybenzol geht beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr auf 150—180° in 3.3′-Dinitro-azobenzol über (KN.). Benzoylchlorid reagiert unter Chlorwasserstoff-Entwicklung, läßt aber einen großen Teil der Substanz unverändert (KN.). Beim Erhitzen von 3.3′-Dinitro-azoxybenzol mit konz. Schwefelsäure auf 140° entsteht 3.3′-Dinitro-4-oxy-azobenzol (S. 123) (KL., PI.).

4-Nitro-azoxybenzol $C_{12}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_5$ [2]). *B.* Aus Azobenzol durch Salpetersäure (D: 1,51) ohne Verdünnungsmittel bei höchstens 6° oder in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) bei 90°, neben anderen Produkten (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3268, 3269). Eine weitere Bildung s. oben bei 2-Nitro-azoxybenzol. — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (ZININ, *A.* **114**, 221). — Wird von alkoh. Schwefelammonium zu 4-Amino-azoxybenzol (S. 654), 4-Amino-azobenzol (S. 307) und schließlich zu Anilin und p-Phenylendiamin reduziert (SCHMIDT, *A.* **122**, 168; *Z.* **1869**, 417).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 794; [5] **22** II, 126 diese Verbindung als N-Phenyl-N′-[2-nitro-phenyl]-diimid-N-oxyd $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$ formuliert.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von ANGELI, ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] **20** II, 175; AN., *R. A. L.* [5] **22** I, 286; *G.* **46** II, 84; AN., BIGIAVI, *R. A. L* [6] **5** I, 819 diese Verbindung als N-Phenyl-N′-[4-nitro-phenyl]-diimid-N-oxyd $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N{:}N({:}O) \cdot C_6H_5$ formuliert; die isomere Verbindung $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N({:}O){:}N \cdot C_6H_5$ schmilzt bei 148°.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4.4'-Dinitro-azoxybenzol $C_{12}H_8O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 4.4'-Dinitro-azobenzol und viel p-Nitro-phenol beim Kochen von p-Dinitro-benzol mit wäßriger $10^0/_0$iger Natronlauge (LOBRY DE BRUYN, *R.* **13**, 122; L. DE BR., BLANKSMA, *R.* **20**, 120 Anm. 2). Beim Erhitzen von p-Dinitro-benzol mit einer wäßr. Kaliumcyanidlösung (L. DE BR., VAN GEUNS, *R.* **23**, 30). Bei der Oxydation von p-Nitro-anilin mit neutralisierter Sulfomonopersäure (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3808, 3810). Man trägt 4.4'-Dinitro-azobenzol in Salpetersäure (D: 1,3) ein, versetzt das Gemisch mit Salpetersäure (D: 1,51), bis alles gelöst ist, und läßt $^1/_2$ Stde. stehen (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3272). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 192° (W., ST.; L. DE BR., BL., *R.* **20**, 120). — Liefert bei der Reduktion mit wäßrig-alkoholischem Schwefelammonium 4.4'-Dinitro-hydrazobenzol (W., ST.).

4.4'-Dichlor-2 oder 3-nitro-azoxybenzol $C_{12}H_7O_3N_3Cl_2 = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-azobenzol (S. 36) durch rauchende Salpetersäure unter guter Kühlung (CALM, HEUMANN, *B.* **13**, 1185). Beim Auflösen von 4.4'-Dichlor-azoxybenzol in erwärmter rauchender Salpetersäure (HEUMANN, *B.* **5**, 912). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134°; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (H.). — Liefert beim Behandeln mit kaltem alkoholischem Schwefelammonium 4.4'-Dichlor-2 oder 3-nitro-azobenzol(?) (S. 58) (C., H.).

2.4.2'-Trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_7O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3281. — *B.* Man trägt 5 g Azobenzol (S. 8) in 50 ccm Salpetersäure (D: 1,51) ein, erwärmt, nachdem die heftige Reaktion vorüber ist, auf dem Wasserbad, fügt dann weitere 25 ccm Salpetersäure hinzu und erhitzt solange zum Sieden, bis fast die Hälfte der Flüssigkeit verdampft ist (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 331); das erkaltete Reaktionsgemisch gießt man in Wasser und wäscht die abgeschiedene rotgelbe harzige Masse anhaltend mit Wasser, wobei sie spröde wird und sich dann pulvern läßt; das so erhaltene rotorange gefärbte Pulver wird noch wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals mit siedendem Äther extrahiert; das in Äther unlösliche Produkt zieht man mehrmals mit warmem Eisessig aus, in welchem sich der größte Teil des als Hauptprodukt entstandenen 2.4.4'-Trinitro-azoxybenzols löst; dem Ungelösten werden durch Behandeln mit etwas kaltem Aceton die letzten Reste der 2.4.4'-Trinitroverbindung entzogen; aus dem von der 2.4.4'-Trinitroverbindung befreiten Rückstand gewinnt man durch fraktionierte Extraktion mit heißem Aceton eine an 2.4.2'-Trinitro-azoxybenzol angereicherte Lösung und einen an 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol reichen Rückstand (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3276). Aus 4-Nitro-azobenzol (S. 54) und rauchender Salpetersäure unter Kühlung, neben wenig 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol (KL., Z.). Neben 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol beim allmählichen Eintragen von 20 g Azoxybenzol (F: 36°) in ein auf —20° gekühltes Gemisch aus 200 g Salpetersäure (D: 1,50) und 100 g Schwefelsäure (D: 1,80) (KL., Z.; vgl. SCHMIDT, *Z.* **1869**, 421). Aus 2-Nitro-azoxybenzol (S. 627) oder 4-Nitro-azoxybenzol (S. 627) und roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, neben 2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol (KL., Z.). — Fast farblose Tafeln oder Prismen (aus Aceton). Triklin pinakoidal (HINTZE, *A.* **255**, 322; JENSSEN, *Z. Kr.* **17**, 246; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 70). F: 187—188° (KL., Z.), 192° (W., ST.). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in heißem Chloroform, Aceton, Eisessig, Nitrobenzol und heißer Salpetersäure (KL., Z.). 100 g Benzol lösen bei Siedehitze ca. 4,11—4,48 g (KL., Z.). — Liefert in Aceton durch vorsichtige Reduktion mit wäßr. Schwefelammonium die entsprechende Azoverbindung (S. 58), neben 2.4.2'-Trinitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 490), das durch mehr Schwefelammonium allein entsteht (W., ST., *B.* **32**, 3282). Gibt in heißem Eisessig mit überschüssiger salzsaurer Zinnchlorürlösung 2.4.2'-Trinitro-hydrazobenzol und o-Nitro-anilin (KL., Z.; vgl. dazu W., ST., *B.* **32**, 3281).

2.4.3'-Trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_7O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3260, 3280. — *B.* Beim Kochen von 2.4.3'-Trinitro-azobenzol (S. 58) mit roter rauchender Salpetersäure in Gegenwart von etwas Chromsäure (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 330; WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3280). Weitere Bildungen s. im Artikel 2.4.2'-Trinitro-azoxybenzol. — Schwefelgelbe Prismen. Triklin-pinakoidal (HINTZE, *A.* **255**, 323; JENSSEN, *Z. Kr.* **17**, 248; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 70). F: 175—176° (KL., Z.), 178° (W., ST.). 100 g siedendes Benzol lösen 4,45—4,49 g (KL., Z.). — Liefert beim Versetzen der kochenden Eisessiglösung mit einer salzsauren Zinnchlorürlösung 2.4.3'-Trinitro-azobenzol und m-Nitro-anilin (KL., Z.).

2.4.4'-Trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_7O_7N_5 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3260, 3278, 3280. — *B.* Man erhitzt 4.4'-Dinitro-azobenzol (S. 54) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,51) zum Sieden (KLINGER, ZUURDEEG, *A.* **255**, 336). Beim Kochen von 2.4.4'-Trinitro-azobenzol (S. 58) in rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Chromsäure (WERNER, STIASNY, *B.* **32**, 3278). Eine weitere Bildung s. im Artikel 2.4.2'-Trinitro-azoxybenzol. — Schwefelgelbe Nadeln (aus Salpetersäure, D: 1,4), schwefel-

gelbe Prismen (aus Benzol). Triklin pinakoidal (JENSSEN, *A.* **255**, 337; *Z. Kr.* **17**, 249; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 71). F: 136—137° (KL., Z.), 135—136° (W., ST.). — Durch Schwefelammonium entsteht die entsprechende Azoverbindung, durch ungenügende Mengen eine molekulare Verbindung von Azo- und Azoxyprodukt (rote Nadeln, F: 120°) (W., ST.).

3.5.3'.5'-Tetranitro-azoxybenzol $C_{12}H_6O_9N_6 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 1.3.5-Trinitro-benzol (Bd. V, S. 272) mit verd. Sodalösung (LOBRY DE BRUYN, VAN LEENT, *R.* **13**, 151). Durch Reduktion von 1.3.5-Trinitro-benzol mit Zinnchlorür und Salzsäure in kochendem Alkohol (FLÜRSCHEIM, *J. pr.* [2] **71** 517, 520). Aus 1.3.5-Trinitro-benzol und Natriumdisulfid Na_2S_2 in Alkohol (BLANKSMA, *R.* **28**, 112). — Gelbe Krystalle (aus Salpetersäure, D: 1,4). F: 185° (LO. DE B., v. LEE.).

4.4'-Dibrom-x.x.x-trinitro-azoxybenzol $C_{12}H_5O_7N_5Br_2 = C_{12}H_5ON_2Br_2(NO_2)_3$ s. S. 42.

3.3'-Diazido-azoxybenzol $C_{12}H_8ON_8 = N_3\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot N_3$. *B.* Man diazotiert 3.3'-Diamino-azoxybenzol (S. 653), stellt das Perbromid der Tetrazoverbindung dar und behandelt dieses mit Ammoniak (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 9). — Ockerfarbene Krystalle (aus Petroläther). F: 85—86°. Explodiert bei stärkerem Erhitzen.

2. Verbindungen $C_7H_8ON_2 = C_7H_7\cdot(N_2O)\cdot H$.

1. ***Verbindung*** $C_7H_8ON_2$ = (Benzolring mit CH_3)$\cdot(N_2O)\cdot H$

2.2'-Dimethyl-azoxybenzol, o.o'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Existiert in zwei diastereoisomeren (vgl. hierzu S. 620) Formen, dem o.o'-Azoxytoluol vom Schmelzpunkt 59—60° (gewöhnlichem o.o'-Azoxytoluol) und dem o.o'-Azoxytoluol vom Schmelzpunkt 82° (Iso-o.o'-azoxytoluol).

a) o.o'-Azoxytoluol vom Schmelzpunkt 59—60°, gewöhnliches o.o'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Entsteht, neben Iso-o.o'-azoxytoluol (s. u.), wenn man 20 g o-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 317) in 400 ccm Alkohol löst und bei 10° ein Gemisch von 40 ccm 2n-Natronlauge und 160 ccm Wasser hinzufügt; die Lösung erwärmt sich langsam auf 21°; wenn der Geruch nach Nitrosotoluol verschwunden ist, neutralisiert man mit 2n-Salzsäure (ca. 30 ccm) und versetzt mit 3 l Wasser; den abfiltrierten und getrockneten Niederschlag schüttelt man mehrmals mit kaltem Petroläther durch, hierbei bleibt das Isoazoxytoluol ungelöst, während das Azoxytoluol in Lösung geht (REISSERT, *B.* **42**, 1369). Bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318), das in wäßr. Alkalilaugen oder Alkalisalzlösung suspendiert ist (LÖB, *B.* **33**, 2333). Durch Reduktion von o-Nitro-toluol mit 5%igem Magnesiumamalgam in verdünnter äthylalkoholischer Lösung (EVANS, FRY, *Am. Soc.* **26**, 1163). Beim Behandeln von o-Nitrotoluol mit Zinkstaub in alkoh. Natronlauge (GUITERMANN, *B.* **20**, 2016). Beim Kochen von o-Nitro-toluol mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (KLINGER, PITSCHKE, *B.* **18**, 2554). Beim Erwärmen von o-Nitro-toluol mit o.o'-Hydrazotoluol (Bd. XV, S. 497) und 10%iger Natronlauge, gegebenenfalls unter Zusatz von Toluol, auf 90° (DIEFFENBACH, D. R. P. 197714; *C.* **1908** I, 1749). Aus o-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 13) und o-Nitroso-toluol in alkoh. Lösung (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 257). Aus o-Tolylhydroxylamin und Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) oder Thionyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 982) in Benzol (MICHAELIS, PETOW, *B.* **31**, 990, 991). Bei der Einw. von Zinnchlorür auf o.o'-Azotoluol in alkoh. Lösung (SCHULTZ, *B.* **17**, 467, 468; GUI.). Aus Iso-o.o'-azoxytoluol bei längerem Erhitzen auf 80—90° oder durch Stehenlassen der Lösung in Chloroform mit einer Spur Brom (REI.). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf N.N'-Di-o-tolyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 559). — Gelbliche Tafeln (aus Petroläther), hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (HINTZE, *B.* **18**, 2555; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 72). F: 59° bis 60° (KL., PI., *B.* **18**, 2554). Verpufft und verkohlt bei starkem Erhitzen (KL., PI.). — Gibt mit Brom in Chloroform 4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzol (REI.; vgl. dazu ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I [1912], 733; ANG., *R. A. L.* [5] **22** I [1913], 287; *G.* **46** II [1916], 85). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—120° entsteht o.o'-Azotoluol neben anderen Produkten (KL., PI.).

b) o.o'-Azoxytoluol vom Schmelzpunkt 82°, Iso-o.o'-azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. (Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt.) *B.* s. o. bei dem gewöhnlichen o.o'-Azoxytoluol. — Schwach gelbliche Spieße (aus Petroläther), Prismen (aus Benzin), Nädelchen (aus Methylalkohol + Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 82°, bei langsamem Erhitzen bei 80—81°; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen

Lösungsmitteln, außer Petroläther und kaltem Benzin, unlöslich in Wasser; die Lösungen sind schwach gelb (REISSERT, *B.* **42**, 1369). — Wird bei längerem Erhitzen auf 80—90° in gewöhnliches o.o'-Azoxytoluol umgelagert; dieselbe Umlagerung erfolgt durch Stehenlassen mit einer Spur Brom in Chloroform (R.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub, Ammoniak und Salmiak in wäßr. Alkohol o.o'-Hydrazotoluol (Bd. XV, S. 497) (R.). Reagiert mit Brom in Chloroform unter Bildung von 4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzol (R.). Wird durch Hydroxylamin partiell in gewöhnliches o.o'-Azoxytoluol umgewandelt (R.).

5.5'-Dichlor-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt Natrium in eine äther. Lösung von 4-Chlor-2-nitro-toluol (Bd. V, S. 327) ein und behandelt das schwarze Reaktionsprodukt mit Salzsäure (HOFMANN, GEYGER, *B.* **5**, 919). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

4-Brom-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel[1]). *B.* Aus gewöhnlichem o.o'-Azoxytoluol oder aus Iso-o.o'-azoxytoluol und Brom in Chloroform (REISSERT, *B.* **42**, 1370). — Fast farblose Nadeln (aus 96%igem Alkohol). F: 68,5°.

3.3'-Dinitro-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrochemischen Reduktion von 2.6-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 341) in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat und unter zeitweisem Zusatz von Essigester (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3328). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 187°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Ameisensäure. — Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 3.3'-Dinitro-4-oxy-2.2'-dimethylazobenzol (S. 135).

2. *Verbindung* $C_7H_8ON_2$ = $C_6H_4(CH_3)\cdot(N_2O)\cdot H$.

3.3'-Dimethyl-azoxybenzol, m.m'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Nitro-toluol (Bd. V, S. 321) bei der elektrochemischen Reduktion in 2%iger Natronlauge an einer Nickelkathode (LÖB, SCHMITT, *Z. El. Ch.* **10**, 758). Beim Kochen von 10 g m-Nitro-toluol mit einer Lösung von 10 g NaOH in 90 g Methylalkohol (BUCHKA, SCHACHTEBECK, *B.* **22**, 835). Aus m-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 14) und m-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) in Alkohol (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 260). Bei der Einw. von Salzsäure auf m-Tolylhydroxylamin, neben anderen Produkten (BAM., *B.* **35**, 3700). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 37° (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2278), 37—39° (BU., SCHA.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol (BU., SCHA.).

3. *Verbindung* $C_7H_8ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot H$.

4.4'-Dimethyl-azoxybenzol, p.p'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von alkoholischer Salzsäure auf p-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318), neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 219). Neben einer hochschmelzenden Verbindung $C_{21}H_{19}O_2N_3$ (?) bei der Einw. von alkoh. Natronlauge auf p-Nitroso-toluol bei 12° (REISSERT, *B.* **42**, 1371). Neben p.p'-Azotoluol bei der elektrochemischen Reduktion von p-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) in alkoholisch-alkalischer Lösung (ELBS, *Ch. Z.* **17**, 210; vgl. auch LÖB, SCHMITT, *Z. El. Ch.* **10**, 761). Man trägt allmählich 22 Tle. 4%iges Natriumamalgam in die Lösung von 1 Tl. p-Nitro-toluol in 6 Tln. Alkohol ein; daneben entsteht p.p'-Azotoluol (MELMS, *B.* **3**, 551; vgl. JAWORSKY, *J.* **1864**, 527). Durch Reduktion von p-Nitro-toluol mit 5%igem Magnesiumamalgam in verdünnter äthylalkoholischer Lösung, sowie neben p.p'-Azotoluol in verdünnter methylalkoholischer Lösung (EVANS, FRY, *Am. Soc.* **26**, 1164, 1166). In geringer Menge bei der Einw. von Natrium auf p-Nitrotoluol in Äther, neben anderen Produkten (SCHMIDT, *B.* **32**, 2920). Als Nebenprodukt beim Erhitzen von p-Nitro-toluol mit konzentrierter wäßriger Natronlauge und Zinkstaub, neben p.p'-Azotoluol als Hauptprodukt und p.p'-Hydrazotoluol (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **21**,

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] **21** I, 733; A., *R. A. L.* [5] **22** I, 287; *G.* **46** II, 85 diese Verbindung als N-[2-Methyl-phenyl]-N'-[4-brom-2-methyl-phenyl]-diimid-N-oxyd $CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ formuliert; die isomere Verbindung $CH_3\cdot C_6H_3Br\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ schmilzt bei 58°.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

1213; **22**, 41; JAN., *M.* **10**, 595; vgl. dazu HANTZSCH, WERNER, *B.* **23**, 1245; CUMMING, FERRIER, *Soc.* **127** [1925], 2375). Beim Erhitzen von p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15) auf 115—120° (LUMIÈRE, SEYEWETZ, *Bl.* [3] **11**, 1041). In geringer Menge durch Luftoxydation von p-Tolylhydroxylamin in wäßr. Lösung (BAM., *B.* **33**, 115). In geringer Menge neben anderen Produkten bei der Einw. von heißer verdünnter Schwefelsäure auf p-Tolylhydroxylamin (BAM., *B.* **28**, 246). Aus p-Tolylhydroxylamin und Nitrosobenzol (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2278) oder p-Nitroso-toluol in Alkohol (BAM., RISING, *A.* **316**, 257). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf N.N'-Di-p-tolyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) (v. PECHMANN, NOLD, *B.* **31**, 559). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol), schwefelgelbe Tafeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *M.* **9**, 832; *B.* **22**, 43; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 73). F: 69° (BAM., REN.), 70° (ME.), 75° (EV., FRY). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (ME.). — Gibt, höher erhitzt, p.p'-Azotoluol und p-Toluidin (ME.). Wird beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad zu p.p'-Hydrazotoluol reduziert (ME.). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Toluidin (JAN., *M.* **10**, 596).

3.3'-Dichlor-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. F: 119—120° (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 221).

Cl Cl
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3\cdot CH_3$

2-Chlor-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. alkoh. Salzsäure auf p-Nitrosotoluol, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BÜSDORF, SZOLAYSKI, *B.* **32**, 219). — F: 103—104°.

Cl
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

4.4'-Bis-dichlormethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{10}ON_2Cl_4 = CHCl_2\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CHCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p.p'-Azoxybenzaldehyd (S. 641) und 4 Mol.-Gew. PCl_5 durch Erhitzen (ALWAY, *Am.* **28**, 44). — Orangefarbene Blättchen (aus Ligroin). F: 115—116°.

2-Brom-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{13}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Dimethyl-azoxybenzol in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Brom auf dem Wasserbade, neben der Verbindung von 2-Brom-4.4'-dimethyl-azoxybenzol mit 4.4'-Dimethyl-azoxybenzol (s. u.) (JANOVSKY, *M.* **10**, 597). — Gelbe Tafeln. F: 93°. Leicht löslich in Äther, Aceton und in heißem Alkohol. — Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in p-Toluidin und 3-Brom-4-amino-toluol. — Verbindung mit 4.4'-Dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{13}ON_2Br + C_{14}H_{14}ON_2$. Orangerote Krystalle (aus Petroläther und Aceton). F: 63° (J.).

Br
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrochemischen Reduktion von 2.4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat unter zeitweisem Zusatz von Essigester (BRAND, ZÖLLER, *B.* **40**, 3329). Aus 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol (Bd. XV, S. 16) und 4-Nitroso-2-nitro-toluol in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (B., Z.). Durch Erwärmen von 2-Nitro-4-hydroxylamino-toluol mit 60%iger Schwefelsäure (B., Z.). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 164°. Schwer löslich in Alkohol und kalter Ameisensäure, leicht in heißer Ameisensäure und in Essigester.

O_2N NO_2
$CH_3\cdot C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3\cdot CH_3$

4. ***Verbindung*** $C_7H_8ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot(N_2O)\cdot H$.

ω.ω'-Azoxytoluol $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot(N_2O)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. — Eine dimere Verbindung „Bis-azoxybenzyl" $C_{28}H_{28}O_2N_4 = [C_6H_5\cdot CH_2\cdot(N_2O)\cdot CH_2\cdot C_6H_5]_2$ s. Bd. XV, S. 19.

3. Verbindungen $C_8H_{10}ON_2 = C_8H_9\cdot(N_2O)\cdot H$.

1. ***Verbindung*** $C_8H_{10}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot H$ (H₃C CH₃ in o-Stellung).

2.3.2'.3'-Tetramethyl-azoxybenzol, 3.3'-Azoxy-o-xylol $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Hydroxylamino-o-xylol (Bd. XV, S. 28) und vic.-Nitroso-o-xylol (Bd. V, S. 367) in alkoh. Lösung (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 288). — Schwach strohgelbe Nadeln. F: 116—116,5°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Petroläther.

2. ***Verbindung*** $C_8H_{10}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot(N_2O)\cdot H$.

3.4.3'.4'-Tetramethyl-azoxybenzol, 4.4'-Azoxy-o-xylol $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Hydroxylamino-o-xylol (Bd. XV, S. 29) durch Selbstzersetzung

(BAMBERGER, RISING, *A*. **316**, 286). Beim Zusammengießen alkoh. Lösungen von 4-Hydroxylamino-o-xylol und asymm. Nitroso-o-xylol (Bd. V, S. 367) (B., R., *A*. **316**, 286). — Hellkanariengelbe Nadeln. F: 140—140,5°. Leicht löslich in Benzol und warmem Ligroin, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

3. ***Verbindung*** $C_8H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot (N_2O) \cdot H$

2.6.2'.6'-Tetramethyl-azoxybenzol, 2.2'-Azoxy-m-xylol $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B*. Aus 2-Hydroxylamino-m-xylol (Bd. XV, S. 29) und vic.-Nitroso-m-xylol (Bd. V, S. 377) in alkoh. Lösung bei längerem Erwärmen (BAMBERGER, RISING, *A*. **316**, 265). — Weiße Krystalle (aus Alkohol); F: 91—91,5° (B., *B*. **59** [1926], 430). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, leicht in Ligroin und siedendem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (B., R.).

4. ***Verbindung*** $C_8H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot (N_2O) \cdot H$

2.4.2'.4'-Tetramethyl-azoxybenzol, 4.4'-Azoxy-m-xylol $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B*. Beim Leiten von Luft durch eine wäßr. Suspension von 4-Hydroxylamino-m-xylol (Bd. XV, S. 29) (BAMBERGER, BRADY, *B*. **33**, 3644). Entsteht neben anderen Produkten aus 4-Hydroxylamino-m-xylol bei der Einw. von heißer verdünnter Schwefelsäure (BA., BR.), sowie von alkoh. Schwefelsäure (BA., *B*. **40**, 1910, 1913, 1916, 1919, 1920). Durch Vermischen alkoh. Lösungen von 4-Hydroxylamino-m-xylol und asymm. Nitroso-m-xylol (Bd. V, S. 377) (BA., BR.). — Hellgelbe Nadeln. F: 76—76,5°; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und heißem Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol (BA., BR.).

5. ***Verbindung*** $C_8H_{10}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot (N_2O) \cdot H$

2.5.2'.5'-Tetramethyl-azoxybenzol, 2.2'-Azoxy-p-xylol $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B*. Aus eso-Hydroxylamino-p-xylol (Bd. XV, S. 30) und eso-Nitroso-p-xylol (Bd. V, S. 387) in alkoh. Lösung (BAMBERGER, RISING, *A*. **316**, 290). Neben eso-Nitroso-p-xylol beim Oxydieren von eso-Hydroxylamino-p-xylol in wäßriger Lösung durch Luft (B., *B*. **33**, 115) oder (neben p-Xylidin) beim Erhitzen desselben im trocknen Zustande auf dem Wasserbade (B., R.). Bei der Einw. von Formaldehyd in eiskaltem Alkohol oder Diazomethan in absol. Äther auf eso-Hydroxylamino-p-xylol, neben N.N'-Methylen-bis-[N-(2.5-dimethyl-phenyl)-hydroxylamin] (Bd. XV, S. 30) (B., *B*. **33**, 953; B., TSCHIRNER, *B*. **33**, 958). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 111—111,5° (B., T.), 110—110,5° (B., R.). Sehr leicht löslich in Äther, Petroläther und heißem Alkohol (B., R.).

4. Verbindung $C_9H_{12}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot (N_2O) \cdot H$

2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-azoxybenzol, 5.5'-Azoxypseudocumol $C_{18}H_{22}ON_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B*. Bei der Reduktion von 5-Nitro-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 404) mit Natriummethylat (SCHULTZ, *B*. **42**, 3607). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 66°.

3. Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2 = C_nH_{2n-13} \cdot (N_2O) \cdot H$.

Verbindungen $C_{10}H_8ON_2 = C_{10}H_7 \cdot (N_2O) \cdot H$.

1. ***Verbindung*** $C_{10}H_8ON_2$, Formel I.

I. $C_{10}H_7 \cdot (N_2O) \cdot H$ II. $C_{10}H_7 \cdot (N_2O) \cdot C_{10}H_7$

1.1'-Azoxynaphthalin, α.α'-Azoxynaphthalin $C_{20}H_{14}ON_2$, Formel II. *B*. Beim Schmelzen von N-[α-Naphthyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 32) auf dem Wasserbad an der Luft (WACKER, *A*. **317**, 381). Bei der Einw. von Hydrazobenzol auf 1-Nitro-naphthalin, neben Azobenzol (DIEFFENBACH, D. R. P. 197714;

C. **1908** I, 1749). Man läßt auf α-Naphthylamin und 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) Natrium einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **15** I, 481). — *Darst.* Man erhitzt eine Lösung von 1 Tl. 1-Nitro-naphthalin in einer Mischung von 7 Tln. Alkohol und 1,2 Tln. Wasser mit $1^1/_2$—2 Tln. Salmiak auf dem Wasserbade zum Kochen, trägt möglichst rasch in die siedende Flüssigkeit 1,2—1,5 Tle. Zinkstaub ein, saugt nach etwa $^1/_4$-stündigem Kochen ab, wäscht mit etwas warmem Alkohol, gießt das alkoh. Filtrat in kaltes Wasser, filtriert, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und befreit durch Digerieren mit Alkohol vom N-[α-Naphthyl]-hydroxylamin (W., *A.* **317**, 379; **321**, 61 Anm. 3). — Gelbe bis rotbraune Krystalle (aus Alkohol), granatrote Krystalle (bei langsamer Krystallisation aus Ligroin oder Aceton). F: 126,5—127° (W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die langsam in Blau umschlägt (W.). — Bei anhaltender Belichtung färben sich die verdünnte schwach gelb gefärbte alkoholische Lösung bezw. die mit dieser Lösung imprägnierten ungefärbten Stoffe in kurzer Zeit rot (W.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Kali α.α'-Hydrazonaphthalin (Bd. XV, S. 562) (W.).

5.5'-Dinitro-[1.1'-azoxynaphthalin] $C_{20}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man suspendiert 20 Tle. fein pulverisiertes 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558) in 160 Tln. Alkohol, setzt 20 Tle. Salmiak hinzu, erhitzt zum Kochen, trägt 40 Tle. Zinkstaub innerhalb 15 Minuten ein, kocht weitere 15 Minuten, saugt heiß ab und läßt auskrystallisieren; zur Reinigung krystallisiert man bei Wasserbadtemperatur zunächst aus Pyridin, dann aus Benzol um (WACKER, *A.* **321**, 65). — Orangegelbes bis braunrotes Pulver (getrocknet). Zersetzt sich oberhalb 200° langsam unter Bräunung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erwärmen in Blauviolett umschlägt.

$\cdot(N_2O)\cdot$ $O_2N\cdot$ $\cdot NO_2$

2. ***Verbindung*** $C_{10}H_8ON_2$, Formel I.

2.2'-Azoxynaphthalin, β.β'-Azoxynaphthalin $C_{20}H_{14}ON_2$, Formel II. *B.* Beim Eintröpfeln einer natronalkalischen Lösung von Zinnchlorür in die alkoholisch-wäßrige Lösung von 2-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 555), neben Dinaphthopyridazin-N-oxyd (Formel III, Syst. No. 3493) (MEISENHEIMER, WITTE, *B.* **36**, 4163). Beim Erwärmen von 2-Nitro-naphthalin mit 27%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 55°, neben anderen Produkten (M.,

I. $\cdot(N_2O)\cdot H$ II. $\cdot(N_2O)\cdot$ III. (N_2O)

W., *B.* **36**, 4167, 4173). — Ist nur in unreinem Zustand erhalten und bildet so gelbliche Nädelchen (aus Alkohol oder Eisessig) vom Schmelzpunkt 167—168°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Chloroform und siedendem Eisessig, schwer in Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther. — Wird beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge zu β.β'-Azonaphthalin (S. 80) reduziert.

4. Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2 = C_nH_{2n-15}\cdot(N_2O)\cdot H$.

Verbindungen $C_{12}H_{10}ON_2 = C_{12}H_9\cdot(N_2O)\cdot H$.

1. ***Verbindung*** $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel IV.

2.2'-Diphenyl-azoxybenzol, o-Azoxydiphenyl $C_{24}H_{18}ON_2$, Formel V. *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 582) mit überschüssigem alkoholischem Kali (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 458). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Petroläther, Chloroform und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 110—125° N.N'-Bis-o-diphenylyl-hydrazin (Bd. XV, S. 576). Durch Behandlung in siedendem Alkohol mit Zinnchlorür entsteht 3.3'-Diphenyl-benzidin (Bd. XIII, S. 291).

IV. $\cdot(N_2O)\cdot H$ V. $\cdot(N_2O)\cdot$

2. ***Verbindung*** $C_{12}H_{10}ON_2 = C_6H_5\text{—}C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot H$.

4.4'-Diphenyl-azoxybenzol, p-Azoxydiphenyl $C_{24}H_{18}ON_2 = C_6H_5\text{—}C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\text{—}C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-diphenyl (Bd. V, S. 583)

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mit alkoh. Kali (ZIMMERMANN, *B.* **13**, 1961). — Gelbliche Schuppen (aus Eisessig). F: 205°; unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig (Z.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 115—125° N.N'-Bis-p-diphenylyl-hydrazin (Bd. XV, S. 576) (FRIEBEL, RASSOW, *J. pr.* [2] **63**, 450).

4.4'-Bis-[4-nitro-phenyl]-azoxybenzol, „p-Dinitro-azoxydiphenyl" $C_{24}H_{16}O_5N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von 4.4'-Dinitro-diphenyl (Bd. V, S. 584) in siedendem Alkohol mit Natriumamalgam (WALD, *B.* **10**, 138). — Ziegelrote Krystalle (aus Anilin). F: 255°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in kochendem Anilin; löst sich mit tiefroter Farbe in konz. Schwefelsäure. — Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium auf 115° in Benzidin über.

5. Verbindung $C_nH_{2n-18}ON_2 = C_nH_{2n-19}\cdot(N_2O)\cdot H$.

Verbindung $C_{14}H_{10}ON_2$, Formel I.

I. $C_{14}H_9\cdot(N_2O)\cdot H$ II. $C_{14}H_9\cdot(N_2O)\cdot C_{14}H_9$

9.9'-Azoxyphenanthren $C_{28}H_{18}ON_2$, Formel II. *B.* Durch elektrochemische Reduktion von 9-Nitro-phenanthren (Bd. V, S. 672) in heißer alkoh.-alkalischer Lösung (J. SCHMIDT, STROBEL, *B.* **36**, 2512). — Bordeauxrote Nädelchen mit 1 Mol. $C_2H_5\cdot OH$ (aus Alkohol). F: 254—255° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Eisessig. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist kornblumenblau. — Wird von Zinnchlorür zu 9-Amino-phenanthren (Bd. XII, S. 1338) reduziert.

B. Azoxyderivate der Oxy-Verbindungen. Oxy-azoxy-Verbindungen.

Azoxyderivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Azoxyderivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Azoxyderivate des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$ (Bd. VI, S. 110).

2-Oxy-azoxybenzol, o-Oxy-azoxybenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot OH$. Es existieren zwei verschiedene 2-Oxy-azoxybenzole, eins vom Schmelzpunkt 75,5—76° und eins vom Schmelzpunkt 108—108,5°.

a) 2-Oxy-azoxybenzol vom Schmelzpunkt 75,5—76° [1]). *B.* Bei der Einw. wäßr. Natronlauge auf Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230), neben viel Azoxybenzol und kleineren Mengen zahlreicher anderer Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1952). Bei der Zersetzung von Nitrosobenzol durch Einw. des Sonnenlichts auf die Lösung in trocknem Benzol, neben anderen Verbindungen (B., *B.* **35**, 1611). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 75,5—76°; ziemlich leicht flüchtig mit Dampf; leicht löslich, außer in kaltem Petroläther (B., *B.* **33**, 1952). In Natronlauge und in Soda mit orangeroter Farbe löslich (B., *B.* **33**, 1952). — Wird in ätzalkalischer Lösung von Kaliumpermanganat zu Benzolisodiazotat (S. 434) oxydiert (B., *B.* **33**, 1958). Reduktionsmittel spalten in 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und Anilin (B., *B.* **33**, 1953; **35**, 1618). Mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Oxy-azobenzol (S. 90) (B., *B.* **33**, 1953; **35**, 1618). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat entsteht 2-Acetoxy-azoxybenzol (S. 635) (B., *B.* **35**, 1617). Liefert mit Diazobenzol das 5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzol vom Schmelzpunkt 145—145,5° (S. 659) (B., *B.* **35**, 1619).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird diese Verbindung von ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** II, 34; *G.* **51** I, 38 und von BIGIAVI, POGGI, *R. A. L.* [5] **32** II, 170 als N-Phenyl-N'-[2-oxy-phenyl]-diimid-N-oxyd $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot OH$ formuliert.

b) 2-Oxy-azoxybenzol vom Schmelzpunkt 108—108,5° [1]). *B.* Bei der Einw. wäßr. Natronlauge auf Nitrosobenzol, neben viel Azoxybenzol und kleineren Mengen zahlreicher anderer Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1953). Bei der Zersetzung von Nitrosobenzol durch Einw. des Sonnenlichts auf die Lösung in trocknem Benzol, neben anderen Verbindungen (B., *B.* **35**, 1611). — Goldgelbe, stark lichtbrechende Nadeln (aus Alkohol). F: 108° bis 108,5°; leicht löslich in Chloroform, Äther und heißem Ligroin, schwer in kaltem Alkohol; in Ätzalkalien mit goldgelber Farbe, in Soda und Ammoniak dagegen sehr wenig löslich (B., *B.* **33**, 1953). — Kaliumpermanganat in ätzalkalischer Lösung oxydiert zu Benzolisodiazotat (B., *B.* **33**, 1958). Reduktionsmittel spalten in 2-Amino-phenol und Anilin (B., *B.* **33**, 1953; **35**, 1620). Konz. Schwefelsäure reduziert zu 2-Oxy-azobenzol; die Reaktion erfolgt aber langsamer als bei der bei 75,5—76° schmelzenden Verbindung (B., *B.* **35**, 1620). Mit Diazobenzol erfolgt langsame Kupplung unter Bildung des 5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzols vom Schmelzpunkt 124—124,5° (S. 659) (B., *B.* **35**, 1620).

2'-Nitro-2-oxy-azoxybenzol $C_{12}H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf o-Nitroso-nitrobenzol (Bd. V, S. 256), neben 2.2'-Dinitro-azoxybenzol (S. 627) und anderen Produkten (BAMBERGER, HÜBNER, *B.* **36**, 3814). — Gelbe Nadelbüschel (aus Ligroin). F: 91—92° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Chloroform, heißem Alkohol, heißem Ligroin, sehr wenig in Petroläther. — Liefert bei der reduzierenden Spaltung 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6).

2-Acetoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 5—6 Minuten langes Kochen des 2-Oxy-azoxybenzols vom Schmelzpunkt 75,5—76° (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat (BAMBERGER, *B.* **35**, 1617). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 56—57°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

2.2'-Dimethoxy-azoxybenzol, o.o'-Azoxyanisol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von o-Chlor-nitrobenzol (Bd. V, S. 241) mit Natriummethylat in sehr verdünnter methylalkoholischer Lösung (BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 150). Entsteht neben o.o'-Azoanisol (S. 92) durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 217) in alkalischer (ELBS, *Z. El. Ch.* **5**, 108; **7**, 145) bezw. in alkoholischer Natriumacetat enthaltender Lösung (BR., *J. pr.* [2] **67**, 156). Aus 2-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 218) durch Behandeln mit Natriummethylat (BR., *J. pr.* [2] **67**, 150). Durch Kochen von 2-Nitro-phenetol mit methylalkoholischer Natronlauge (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1738, 1744). — *Darst.* Man löst 20 g Natrium in 200 g wasserfreiem Methylalkohol, fügt zu der Lösung 30 g 2-Nitro-anisol und erhitzt das Gemisch 3 Stdn. auf siedendem Wasserbade (STARKE, *J. pr.* [2] **59**, 206). — Orangegelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 81° (BR.; STA.; GA., RI.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, sehr leicht in Chloroform und Aceton (STA.). o.o'-Azoxyanisol ist nach BRAND, *J. pr.* [2] **67**, 156 unlöslich in konz. Salzsäure; nach ROTARSKI, *B.* **41**, 865 löst es sich darin unter Rotfärbung. — Läßt sich in saurer Lösung zu o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) und o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) elektroreduzieren (BR.).

2.2'-Diäthoxy-azoxybenzol, o.o'-Azoxyphenetol $C_{16}H_{18}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben o.o'-Azophenetol (S. 92) beim Eintragen von Natriumamalgam in eine abgekühlte Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 218) in 7 Tln. Alkohol, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase krystallinisch erstarrt; man fällt mit Wasser und behandelt den abfiltrierten Niederschlag mit konz. Salzsäure, worin sich nur das o.o'-Azophenetol löst (SCHMITT, MÖHLAU, *J. pr.* [2] **18**, 200). Durch Kochen von 2-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 217) mit äthylalkoholischer Natronlauge (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1738, 1744). — Farblose Tafeln. F: 102° (SCHM., M.; GA., RI.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem (SCHM., M.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2096,9 Cal., bei konstantem Druck 2097,8 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 774; *A. ch.* [8] **14**, 187).

2.2'-Diphenoxy-azoxybenzol $C_{24}H_{18}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Phenyl-[2-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 218) in alkoholisch-alkalischer Lösung (HAEUSSERMANN, SCHMIDT, *B.* **34**, 3769). — Gelblichrote Blättchen (aus Alkohol). F: 95°. Leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, weniger in Eisessig.

2.2'-Bis-[carboxy-methoxy]-azoxybenzol, o.o'-Azoxyphenoxyessigsäure $C_{16}H_{14}O_7N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 220) mit Natriumamalgam (THATE, *J. pr.* [2] **29**, 152). — *Darst.* In

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird diese Verbindung von ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** II, 34; *G.* **51** I, 38 und von BIGIAVI, POGGI, *R. A. L.* [5] **32** II, 170 als N-Phenyl-N'-[2-oxy-phenyl]-diimid-N'-oxyd $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot OH$ formuliert.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

eine Lösung von 18,6 Tln. 2-Nitro-phenoxyessigsäure in 140 Tln. Wasser und 5 Tln. Natriumcarbonat trägt man allmählich 160—170 g 4%iges Natriumamalgam in so kleinen Portionen ein, daß die Temperatur der Lösung 50—60° nicht übersteigt; man läßt die vom Quecksilber abgegossene Lösung erkalten, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in wenig Wasser und fällt die filtrierte Lösung mit Salzsäure; das entstandene Gemisch von o.o'-Azo- und o.o'-Azoxyphenoxyessigsäure wird durch Alkohol und Chlorwasserstoff verestert; durch Waschen mit verd. Alkohol wird der Ester der o.o'-Azophenoxyessigsäure (S. 92) gelöst; den zurückbleibenden Äthylester der o.o'-Azoxyphenoxyessigsäure verseift man durch Kalilauge (TH.). — Krystallisiert aus Wasser oder verd. Alkohol mit 1 H_2O in schwefelgelben Prismen oder Skalenoedern, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge in kanariengelbe Rhomboeder übergehen, die $1^1/_2$ H_2O enthalten. Wird bei 120—130° wasserfrei und farblos. F: 186—187°. Unlöslich in wasserfreiem Äther und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol. — $(NH_4)_2C_{16}H_{12}O_7N_2$. Hellgelbe mikroskopische Blättchen. — $AgC_{16}H_{13}O_7N_2$. Schwefelgelbe Krystalle. — $Ag_2C_{16}H_{12}O_7N_2$. Hellgelbe monokline Krystalle (aus heißem Wasser). — $BaC_{16}H_{12}O_7N_2 + 2H_2O$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_7N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der o.o'-Azoxyphenoxyessigsäure (s. o.) durch Erwärmen in alkoh. Suspension mit Äthyljodid auf dem Wasserbade (THATE, *J. pr.* [2] **29**, 160). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Weiße Nadeln. F: 113—114°.

3.3'-Dioxy-azoxybenzol, m.m'-Azoxyphenol $C_{12}H_{10}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Amino-phenol mit Sulfomonopersäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, CZERKIS, *J. pr.* [2] **68**, 474). Aus 3.3'-Diamino-azoxybenzol (S. 653) durch Tetrazotieren und Verkochen (NOELTING, FEDERMANN, *Ch. Z.* **26**, 52). — Bräunlichgelbe, grünstichige, bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 182° (B., Cz.), 183° (N., F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; leicht löslich in Natronlauge (B., Cz.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig braune Trübung (B., Cz.).

3.3'-Dimethoxy-azoxybenzol, m.m'-Azoxyanisol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 5-stdg. Kochen von 3-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 224) mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol (ROTARSKI, *B.* **41**, 865). — Krystalle (aus Alkohol). F: 51°. Färbt sich am Licht bald rot. Durch Destillation mit Eisenfeile entsteht m.m'-Azoanisol (S. 95).

3.3'-Diäthoxy-azoxybenzol, m.m'-Azoxyphenetol $C_{16}H_{18}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man löst 3-Hydroxylamino-phenetol (Bd. XV, S. 35) in lauwarmem Wasser, versetzt mit verd. Natronlauge und leitet eine Stde. Luft durch die Flüssigkeit (CZERKIS, Dissert. [Basel 1902], S. 68). — Schwachgelbe Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 49—50°.

5.5'-Dinitro-3.3'-dimethoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge bei der Reduktion von 3.5-Dinitro-anisol (Bd. VI, S. 258) mit alkoh. Na_2S_2 neben 5-Nitro-3-amino-anisol (Bd. XIII, S. 422) (BLANKSMA, *R.* **28**, 111). — Schmilzt zwischen 170° und 200°.

$ON_2\left[\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(NO_2)\right]_2$

4-Oxy-azoxybenzol, p-Oxy-azoxybenzol $C_{12}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot OH$[1]. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Natronlauge auf Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230), neben viel Azoxybenzol und kleineren Mengen zahlreicher anderer Verbindungen (BAMBERGER, *B.* **33**, 1953). Bei der Zersetzung von Nitrosobenzol durch Einw. des Sonnenlichts auf die Lösung in trocknem Benzol (B., *B.* **35**, 1611). Aus Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) und 4-Nitroso-phenol (Chinonoxim, Bd. VII, S. 622) in absol.-alkoholischer Lösung (BA., BERNAYS, *B.* **35**, 1624). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin oder Benzol). F: 156,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig löslich in heißem Ligroin, fast unlöslich in Petroläther; sehr wenig flüchtig mit Wasserdampf (BA., *B.* **33**, 1953). — Kaliumpermanganat oxydiert die ätzalkalische Lösung zu Benzolisodiazotat (S. 434) (B., *B.* **33**, 1953). Wird von Zinkstaub in Salmiaklösung zu 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Anilin reduziert (BA., *B.* **33**, 1954).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird diese Verbindung von ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** I, 557; *G.* **46** II, 97; *G.* **51** I, 35 als N-Phenyl-N'-[4-oxy-phenyl]-diimid-N-oxyd $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot OH$ formuliert; die isomere Verbindung $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot OH$ schmilzt bei 118°.

4-Acetoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ [1]. *B.* Durch mehrstündiges Behandeln von 4-Oxy-azoxybenzol (F: 156,5°) (s. o.) mit kochendem Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, *B.* **35**, 1611). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5—89,5° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther. Wird durch heiße Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol zu 4-Oxy-azoxybenzol (F: 156,5°) verseift.

4.4'-Dioxy-azoxybenzol, p.p'-Azoxyphenol $C_{12}H_{10}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Durch Vermischen von 1 Tl. 4-Nitroso-phenol (Chinonoxim, Bd. VII, S. 622) mit 5—6 Tln. Äther und 1 Tl. Phenylhydrazin; man filtriert nach 2 Stunden das gefällte 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) ab, verdunstet den Äther, wäscht den Rückstand mit verd. Schwefelsäure, löst ihn dann in wenig verdünnter Natronlauge und fällt das p.p'-Azoxyphenol durch Kohlendioxyd (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2616). — Schwach gelbliche Blättchen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und bräunt sich bei 200°.

4.4'-Dimethoxy-azoxybenzol, p.p'-Azoxyanisol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1741). — *B.* Durch Kochen von 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) mit methylalkoholischem Natron (GA., RIT., *B.* **23**, 1739). Durch 2—3-stündiges Kochen von 10 g 4-Nitro-anisol mit einer Lösung von 6 g Natrium in 60 ccm entwässertem Methylalkohol (VORLÄNDER, *B.* **40**, 1423). Zur Bildung aus 4-Nitro-anisol mit Natriummethylatlösung vgl. auch ROTARSKI, Ж. **37**, 570, 573; *C.* **1905** II, 893. p.p'-Azoxyanisol entsteht neben einem aus äquimolekularen Mengen p.p'-Azoxyanisol und p.p'-Azoxyphenetol bestehenden Gemisch (vgl. den Artikel 4-Methoxy-4'-äthoxy-azoxybenzol, S. 638) bei 6-stündigem Erhitzen von 50 g 4-Nitrophenetol mit einer Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 500 g Methylalkohol auf dem Wasserbade; bei wiederholtem Behandeln der Krystalle mit wenig Alkohol bleibt nur p.p'-Azoxyanisol ungelöst (GA., RIT.). Beim Vermischen alkoh. Lösungen der theoretischen Mengen von 4-Nitroso-anisol (Bd. VI, S. 213) und 4-Hydroxylamino-anisol (Bd. XV, S. 35) (RISING, *B.* **37**, 45). — Gelbe monokline (LEHMANN, *B.* **23**, 1745; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 45, 72) Säulen (aus Alkohol). p.p'-Azoxyanisol bildet außer der gelben monoklinen Form noch eine weiße krystallinisch-feste, eine krystallinisch-flüssige und eine amorph-flüssige Form (VORLÄNDER, *B.* **40**, 1422; V., Chemische Krystallographie der Flüssigkeiten [Leipzig 1924], S. 78). Zur Erscheinung der krystallinischen (anisotropen) Flüssigkeiten vgl.: LEHMANN, *Ph. Ch.* **5**, 427; SCHENCK, *C.* **1897** I, 788; *Ph. Ch.* **27**, 167; *Ann. d. Physik* [4] **9**, 1053; SCHE., EICHWALD, *B.* **36**, 3873; TAMMANN, *Ann. d. Physik* [4] **4**, 524; [4] **8**, 105; SCHE., SCHNEIDER, *Ph. Ch.* **29**, 546; ROTARSKI, SHEMTSCHUSHNY, *Ann. d. Physik* [4] **17**, 186; WULFF, *Z. Kr.* **45**, 209; **46**, 261; SOMMERFELDT, *C.* **1907** II, 1960; VORLÄNDER, Krystallinisch-flüssige Substanzen in AHRENS, Chem.-techn. Vorträge [Stuttgart 1908], Bd. XII, S. 321; V., Chem. Krystallogr. der Flüssigk. [Leipzig 1924]. Die weiße Form des p.p'-Azoxyanisols entsteht aus heißen Lösungen oder beim Unterkühlen der krystallinisch-flüssigen (anisotropen) Schmelze; sie geht bereits bei Zimmertemperatur nach 5—10 Minuten, schneller bei 40—50° in die gelbe monokline Form über (V., *B.* **40**, 1423; vgl. auch LEHMANN, *B.* **23**, 1745). Die gelbe Form schmilzt bei 116° scharf zu einer trüben Flüssigkeit (Übergang in die krystallinisch-flüssige Form), die wiederum ganz scharf bei 134° plötzlich klar wird (Übergang in die amorph-flüssige Form) (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1740; LEHMANN, *B.* **23**, 1745; VORLÄNDER, Krystallinisch-flüssige Substanzen in AHRENS, Chemisch-technische Vorträge [Stuttgart 1908], Bd. XII, S. 325). F: 114°, Klärpunkt: 135,2° (DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 130); F: 115°, Klärpunkt: 135° (ROTINJANZ, ROTARSKI, Ж. **38**, 789); F: 116°, Klärpunkt: 135,2° (SCHENCK, EICHWALD, *B.* **36**, 3875); F: 117,4°, Klärpunkt: 134,4° (BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **64**, 230; vgl. auch Bo., WI., *Ph. Ch.* **60**, 437); F: 118,5°, Klärpunkt: 135,5° (PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 720); F: 118,6°, Klärpunkt: 134,8° (RISING, *B.* **37**, 45). p.p'-Azoxyanisol zeigt in reinem (azoanisol-freiem) Zustande das Auftreten der krystallinisch-flüssigen Form besonders schön (EICHWALD, *C.* **1906** I, 27). Änderung der Schmelzwärme, des Klärpunktes und des Schmelzpunktes durch Druck: HULETT, *Ph. Ch.* **28**, 629. Dichte der krystallinisch-flüssigen und der amorph-flüssigen Form: EICHWALD, *C.* **1906** I, 27. Viscosität der Schmelze am Klärpunkt: PUCCIANTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 756. Optisches Verhalten der krystallinisch-flüssigen Form: WALLERANT, *C. r.* **143**, 557; **148**, 1291. Ultramikroskopisches Verhalten der Schmelze während der Abkühlung: WEIMARN, *C.* **1909** II, 694. Die trübe Schmelze des p.p'-Azoxyanisols wird durch Elektrokataphorese nicht geklärt (BREDIG, SCHUKOWSKY, *B.* **37**, 3421; COEHN, *Z. El. Ch.* **10**, 856). Löslichkeit von p.p'-Azoxyanisol in Benzol, Nitrobenzol und Dibromacetylen: Bo., WI., *C.* **1907** I, 1741. Verhalten als kryoskopisches Lösungs-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird diese Verbindung von ANGELI, *R. A. L.* [5] **23** I, 560 als N-Phenyl-N'-[4-acetoxy-phenyl]-diimid-N-oxyd $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ formuliert; die isomere Verbindung $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ schmilzt bei 73°.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mittel: SMITH, MC CLELLAND, *Am. Soc.* **26**, 1446; AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 58; **42**, 631. Molekulare Schmelzpunktsdepression: DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 143. Dielektrisches Verhalten: ABEGG, SEITZ, *Ph. Ch.* **29**, 491. p.p'-Azoxyanisol wird durch konz. Salzsäure nicht verändert (SCHENCK, EICHWALD, *B.* **36**, 3874); es löst sich in verflüssigtem Chlorwasserstoff mit dunkelroter Farbe (VORLÄNDER, TUBANDT, *B.* **37**, 1649). Schmelzpunkte und Klärpunkte von Gemischen des p.p'-Azoxyanisols mit Hydrochinon, Benzophenon, Methyläther-p-cumarsäure (Bd. X, S. 298): DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 130, mit p.p'-Azoanisol (S. 112): BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **60**, 437; PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 707, mit 4-Methoxy-4'-äthoxy-azobenzol (S. 112): BO., WI., *Ph. Ch.* **64**, 238, mit p.p'-Azoxyphenetol (s. u.): ROTINJANZ, ROTARSKI, *Ж.* **38**, 784; *C.* **1907** I, 468; PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 717. Über das eutektische Gemisch von p.p'-Azoxyanisol mit p.p'-Azoxy-phenetol vgl. den Artikel 4-Methoxy-4'-äthoxy-azoxybenzol.

4-Methoxy-4'-äthoxy-azoxybenzol $C_{15}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Die von GATTERMANN, RITSCHKE (*B.* **23**, 1738, 1741, 1742) aus 4-Nitro-anisol und äthylalkoholischem Natron oder aus 4-Nitro-phenetol und methylalkoholischem Natron, von RISING (*B.* **37**, 46) aus 4-Hydroxylamino-phenetol und 4-Nitro-anisol erhaltene, als 4-Methoxy-4'-äthoxy-azoxybenzol beschriebene Verbindung (Schmelzpunkt 93,5—94°; Klärpunkt: 149,6°) ist nach den Untersuchungen von ROTINJANZ, ROTARSKI, *Ж.* **38**, 783; *C.* **1907** I, 468 als ein äquimolekulares Gemisch von p.p'-Azoxyanisol und p.p'-Azoxyphenetol aufzufassen (vgl. dazu auch BAMBERGER, *B.* **30**, 2278; PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 720).

4.4'-Diäthoxy-azoxybenzol, p.p'-Azoxyphenetol $C_{16}H_{18}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1743). — *B.* Entsteht neben einem aus äquimolekularen Mengen p.p'-Azoxyanisol und p.p'-Azoxyphenetol bestehenden Gemisch [vgl. oben den Artikel 4-Methoxy-4'-äthoxy-azoxybenzol] bei ca. 6-stündigem Erhitzen von 50 g 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) mit einer Lösung von 50 g Natriumhydroxyd in 500 g Äthylalkohol auf dem Wasserbade (GA., RIT., *B.* **23**, 1742). Durch Erhitzen von 4-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 231) mit äthylalkoholischem Natron auf dem Wasserbad (GA., RIT.). Zur Bildung aus 4-Nitro-phenetol mit Natriumalkoholatlösung vgl. auch ROTARSKI, *Ж.* **37**, 570, 573; *C.* **1905** II, 893. Durch Reduktion von 4-Nitro-phenetol in 95%igem Alkohol mit 10%igem Natriumamalgam bei höchstens 10° (KINZEL, *Ar.* **229**, 348). Aus äquimolekularen Mengen von 4-Nitroso-phenetol (Bd. VI, S. 213) und 4-Hydroxylamino-phenetol (Bd. XIII, S. 36) in alkoh. Lösung (RISING, *B.* **37**, 46). — Hellgelbe Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Ist isomorph mit p.p'-Azophenetol (BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **60**, 434). Schmilzt bei 134° zu einer trüben Flüssigkeit (krystallinisch-flüssige Phase), die bei 165° klar wird (amorph-flüssige Phase) (GA., RIT., *B.* **23**, 1742); F: 136,9°, Klärpunkt: 167,5° (BO., WI., *Ph. Ch.* **60**, 435, 436; **64**, 230); F: 137,4—137,9°, Klärpunkt: 168—168,5° (RISING). Zur Erscheinung der krystallinischen (anisotropen) Flüssigkeiten vgl. die bei p.p'-Azoxyanisol (S. 637) angeführte Literatur. Viscosität der Schmelze am Klärpunkt: PUCCIANTI, *R. A. L.* [5] **16** I, 756. Molekulare Verbrennungswärme des p.p'-Azoxyphenetols bei konstantem Vol.: 2107,6 Cal., bei konstantem Druck: 2108,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 774; *A. ch.* [8] **14**, 186). — Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte von Gemischen des p.p'-Azoxyphenetols mit Methyläther-p-cumarsäure (Bd. X, S. 298): PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 717, mit 4-Methoxy-4'-äthoxy-azobenzol (S. 112): BO., WI., *Ph. Ch.* **64**, 236, mit p.p'-Azophenetol: BO., WI., *Ph. Ch.* **60**, 435; PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 709, mit p.p'-Azoxyanisol: PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 719, mit Cholesterylpropionat: PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 713, mit Cholesterylisobutyrat: PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 709, mit Cholesterylbenzoat: PRINS, *Ph. Ch.* **67**, 722. Über das eutektische Gemisch von p.p'-Azoxyphenetol mit p.p'-Azoxyanisol vgl. oben den Artikel 4-Methoxy-4'-äthoxy-azoxybenzol. — p.p'-Azoxyphenetol wird durch siedende 30%ige Salzsäure nicht verändert (RISING). Löst sich in geschmolzenem Choralhydrat mit intensiv roter Farbe (KINZEL).

4.4'-Dipropyloxy-azoxybenzol $C_{18}H_{22}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. Schmilzt bei 116° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 122° klar wird (VORLÄNDER, *B.* **39**, 804; BOGOJAWLENSKI, WINOGRADOW, *Ph. Ch.* **64**, 230).

4.4'-Diisoamyloxy-azoxybenzol $C_{22}H_{30}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Beim Kochen von Isoamyl-[4-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 232) mit isoamylalkoholischem Natron (GATTERMANN, RITSCHKE, *B.* **23**, 1744). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 98°.

4.4'-Diphenoxy-azoxybenzol $C_{24}H_{18}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Phenyl-[4-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 232) in alkoholisch-alkalischer Lösung (HAEUSSERMANN, SCHMIDT, *B.* **34**, 3770). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Aceton und Petroläther.

4.4'-Di-p-kresoxy-azoxybenzol $C_{26}H_{22}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von [4-Nitro-phenyl]-p-tolyl-äther (Bd. VI, S. 394) in alkoholisch-

alkalischer Lösung (HAEU., SCHM., *B.* **34**, 3770). — Gelbe Blättchen. F: 142°. Leicht löslich in Benzol, etwas weniger in Aceton, schwer in Petroläther.

4.4'-Bis-[4-phenoxy-phenoxy]-azoxybenzol $C_{36}H_{26}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Hydrochinon-phenyläther-[4-nitro-phenyl]-äther (Bd. VI, S. 844) (HAEU., SCHM., *B.* **34**, 3770). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 183°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich schwer in Aceton, sehr schwer in Alkohol.

4.4'-Diacetoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt 30 g [4-Nitro-phenyl]-acetat (Bd. VI, S. 233) mit 30 g Zinkstaub, 4,5 g Salmiak, 250 ccm Benzol und 450 g Wasser 4 Stunden lang (WOHL, *B.* **36**, 4150). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (korr.). Leicht löslich in Äther, Benzol, weniger leicht in Alkohol.

4.4'-Bis-[carbäthoxy-methoxy]-azoxybenzol, p.p'-Azoxyphenoxyessigsäure-diäthylester $C_{20}H_{22}O_7N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-phenoxyessigsäure-äthylester (Bd. VI, S. 234) und Zinkstaub (VORLÄNDER, *B.* **40**, 1418). — Bildet zwei krystallinisch-feste Formen. Die niedrigerschmelzende Form krystallisiert in Tafeln; sie geht beim Erwärmen in die in prismatischen Nadeln krystallisierende höherschmelzende Form über; letztere entsteht auch beim Erkalten der amorphen Schmelze.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dimethoxy-azoxybenzol $C_{14}H_{10}O_3N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen oder auch bei längerem Stehen in der Kälte von 4 g 3.4.5-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) mit einer Lösung von 2,4 g Natrium in 20 ccm Methylalkohol (JACKSON, FISKE, *B.* **35**, 1131; *Am.* **30**, 60). Durch 3-stündiges Kochen von 3 g 2.6-Dibrom-4-nitro-anisol (Bd. VI, S. 247) mit einer Lösung von 2,25 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol (J., F., *Am.* **30**, 61). — Gelblichweiße Nadelbüschel (aus Benzol). F: 214°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Aceton und Eisessig, sehr wenig in Methylalkohol und Äther, fast unlöslich in Äthylalkohol, Ligroin, Wasser; unlöslich in starker Salzsäure.

$ON_2[C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CH_3]_2$ (Br, Br; O·CH₃)

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_4 = ON_2(C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von 10 g 3.4.5-Tribrom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 251) mit einer Lösung von 3,5 g Natrium in 60 ccm absol. Alkohol (J., F., *Am.* **30**, 65). Durch $^1/_2$-stündiges Kochen von 1 g 2.6-Dibrom-1-nitro-phenetol (Bd. VI, S. 247) mit einer Lösung von 0,25 g Natrium in 30 ccm Alkohol (J., F., *B.* **35**, 1132; *Am.* **30**, 66). — Gelblichweiße Nadeln (aus Benzol). F: 163°. Löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin (J., F., *Am.* **30**, 66).

Bei 168° schmelzendes x.x.x-Trinitro-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{15}O_9N_5 = C_{16}H_{15}O_3N_2(NO_2)_3$. *B.* Entsteht durch Auflösen von 4.4'-Azophenetol (S. 112) in rauchender Salpetersäure, neben etwas 2.4-Dinitro-phenetol (Bd. VI, S. 254) und einem bei 187° schmelzenden x.x.x-Trinitro-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol (s. u.); durch Auskochen mit Wasser entzieht man dem Reaktionsprodukt das 2.4-Dinitro-phenetol; siedender Alkohol nimmt dann aus dem Rückstande nur das bei 168° schmelzende Trinitroazoxyphenetol auf; das zurückbleibende bei 187° schmelzende Trinitroazoxyphenetol wird aus heißem Essigester umkrystallisiert (ANDREAE, *J. pr.* [2] **21**, 334). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 168°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Bei 187° schmelzendes x.x.x-Trinitro-4.4'-diäthoxy-azoxybenzol $C_{16}H_{15}O_9N_5 = C_{16}H_{15}O_3N_2(NO_2)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Essigester). F: 187°; unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und siedendem Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol. sehr leicht in heißem Essigester; löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure; wird von kochender Salpetersäure nicht verändert; rauchende Salzsäure wirkt selbst bei 200° nicht ein. (ANDREAE, *J. pr.* [2] **21**, 338).

2. Azoxyderivate der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. ***Azoxyderivat des 4-Oxy-toluols (p-Kresols)*** $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 389).

6.6'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-azoxybenzol $C_{16}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 48-stdg. Erwärmen von 3-Nitro-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 412) in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natriummethylat (BRASCH, FREYSS, *B.* **24**, 1962). — Schwefelgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

$ON_2[C_6H_3(CH_3)(O \cdot CH_3)]_2$

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. ***Azoxyderivate des ω-Oxy-toluols (Benzylalkohols)*** $C_7H_8O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. VI, S. 428).

2.2′-Bis-oxymethyl-azoxybenzol, o.o′-Azoxybenzylalkohol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2-Hydroxylamino-benzylalkohol (Bd. XV, S. 38) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure bei 0° (BAMBERGER, *B.* **36**, 837). Aus 2-Nitroso-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) und 2-Hydroxylamino-benzylalkohol in Alkohol (B., *B.* **36**, 839). — Strohgelbe Nadeln. Schmilzt bei 123° (korr.) nach vorherigem Sintern. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in heißem Ligroin, ziemlich schwer in Wasser und Äther.

3.3′-Bis-oxymethyl-azoxybenzol, m.m′-Azoxybenzylalkohol $C_{14}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 449) mit 10%iger wäßriger Natronlauge auf 100°, neben m.m′-Azoxybenzoesäure (S. 646) und 3-Nitro-benzoesäure (CARRÉ, *C. r.* **141**, 594; *Bl.* [3] **33**, 1167; *A. ch.* [8] **6**, 416). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in heißem Benzol, sehr wenig in kaltem Benzol.

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus m.m′-Azoxybenzylalkohol und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin (CARRÉ, *C. r.* **141**, 595; *Bl.* [3] **33**, 1168; *A. ch.* [8] **6**, 416). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 97°. Sehr leicht löslich in Pyridin, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Benzol.

b) Azoxyderivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$.

2.2′-Diäthoxy-[1.1′-azoxynaphthalin] $C_{24}H_{22}O_3N_2$, s nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitro-2-äthoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 653) durch elektrolytische Reduktion in Gegenwart von Ammoniumacetat (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 341). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig oder Benzol). F: 205°.

$C_2H_5\cdot O$ $O\cdot C_2H_5$
$\cdot(N_2O)\cdot$

C. Azoxyderivate der Oxo-Verbindungen.

Azoxyderivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Azoxyderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. **Azoxyderivate des Benzaldehyds** $C_7H_6O = C_6H_5\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 174).

o.o′-Azoxybenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CHO)_2$. *B.* Man vermischt 10 g „Agnotobenzaldehyd" (Bd. XV, S. 44) mit der gleichen Menge zerstoßenem Eis und gibt unter äußerer Kühlung 9 ccm einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm 70%igem Alkohol hinzu; man rührt, bis die Flüssigkeit zu einer gelben Paste gesteht, saugt gut ab und wäscht mit kaltem Wasser (BAMBERGER, *B.* **39**, 4266). Man löst 2-[Nitrosohydroxylamino]-benzaldehyd (S. 678) in auf etwa —10° abgekühltem Alkohol, versetzt mit wenig Wasser und läßt die Lösung über Nacht bei —8 bis —10° stehen (B., LUBLIN, *B.* **42**, 1706). — Goldgelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen in einem auf 110° vorgewärmten Bade bei 118,5—119° (B.; B., L.). Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes (B.). Sehr leicht löslich in Chloroform, heißem Aceton und heißem Benzol, leicht in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser und heißem Äther, schwer in der Kälte in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser (B.). — Bei der Einw. von CrO_3 auf o.o′-Azoxybenzaldehyd in warmem Eisessig wird o.o′-Azobenzoesäure (S. 228) gebildet (B.). Durch Einw. von Sonnenlicht auf die Lösung des o.o′-Azoxybenzaldehyds in Aceton entsteht neben einem alkalilöslichen Produkt das Lacton der 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure $\left[C_6H_4{<}\begin{matrix}C\text{———}O\\ N\end{matrix}{>}N\cdot C_6H_4\cdot CO\right]_2$ (Syst. No. 4553) (B.). Das gleiche Lacton entsteht auch durch Kochen von o.o′-Azoxybenzaldehyd mit Eisessig und dann mit Ligroin (B., L.). Beim Kochen von o.o′-Azoxybenzaldehyd mit Aceton und Natronlauge wird 2-[3-Oxy-indazyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3567) gebildet (B., L.).

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

o.o'-Azoxybenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH)_2$. *B.* Entsteht neben 2-Amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 24) und 2-Azido-benzaldoxim (Bd. VII, S. 266) bei der Einw. von Hydroxylamin und Luft auf 2-Hydroxylamino-benzaldoxim (Bd. XV, S. 44) (BAMBERGER, *B.* **35**, 3897). Durch 10-wöchiges Einleiten von trockner kohlendioxydfreier Luft in eine wäßr. Suspension von 2-Hydroxylamino-benzaldoxim, neben Anthranil (Syst. No. 4195) und etwas 2-Amino-benzaldoxim (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 3657). Entsteht auch durch Oximierung von o.o'-Azoxybenzaldehyd (S. 640) (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 4022; B., *B.* **39**, 4267). Bei der Einw. einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin auf 1 Mol.-Gew. Anthranil, neben 2-Amino-benzaldoxim und anderen Produkten (B., D., *B.* **34**, 4021). — Schwach gelbliche Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 210,5—211° (korr.) (B., D.; B., E.), 211° (B., *B.* **39**, 4267). Schwer löslich in Benzol, mäßig in Äther, leicht in Aceton und kochendem Alkohol; in Natronlauge mit goldgelber Farbe löslich (B., D.).

o.o'-Azoxybenzaldehyd-bis-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}ON_6 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus o.o'-Azoxybenzaldehyd und Phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart einiger Tropfen Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **39**, 4267). — Hellorange Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 185,5—186°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem, ziemlich leicht in kaltem Benzol.

m.m'-Azoxybenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CHO)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) in heißer wäßriger Lösung mit Ferrosulfat und Natronlauge (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3470). Aus den Produkten der elektrolytischen Reduktion des 3-Nitro-benzaldehyds durch Ferrichlorid oder verdünnte Mineralsäuren (ALWAY, *Am.* **28**, 479). Durch Oxydation der bei Einw. von Zinkstaub und Ammoniumchlorid auf 3-Nitrobenzaldehyd entstehenden Substanz mittels Luft in alkal. Lösung (AL., *Am.* **28**, 479). Neben 3-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) durch Oxydation von 3-Hydroxylamino-benzaldehyd (Bd. XV, S. 45) mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (AL., *B.* **36**, 2310). — *Darst.* Man erhitzt eine Lösung von 15 g 3-Nitro-benzaldehyd in 2 l kochendem Wasser mit 60 g Ferrosulfat, läßt die Mischung in 150 ccm $15^0/_0$iger Natronlauge fließen und setzt nach $^1/_2$-stdg. Stehen 120 ccm konz. Salzsäure zu (AL., BONNER, *Am. Soc.* **27**, 1111). — Farblose Nadeln. F: 130° (HU., W.), 129°; unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Essigsäure und heißem Alkohol (AL., *Am.* **28**, 479). — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung entsteht m.m'-Azoxybenzoesäure (S. 646) (HU., W., *B.* **36**, 3472). Wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° zu Benzaldehyd-⟨3 azo 5⟩-salicylaldehyd(?) (S. 217) umgelagert (HU., W., *B.* **36**, 3473, 3801; AL., BO., *B.* **38**, 2518; *Am. Soc.* **27**, 1109). Wird durch Erhitzen mit Dimethylanilin unter Zusatz von Schwefelsäure auf 120° in das entsprechende Azoxyleukomalachitgrün (S. 657) übergeführt (HU., W., *B.* **36**, 3472).

m.m'-Azoxybenzaldazin $[C_{14}H_{10}ON_4]_x$. *B.* Aus m.m'-Azoxybenzaldehyd und Hydrazin in der Hitze (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3472). — Gelblicher Niederschlag. Sehr wenig löslich in allen gebräuchlichen Mitteln.

m.m'-Azoxybenzaldehyd-dianil $C_{26}H_{20}ON_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus m.m'-Azoxybenzaldehyd und Anilin durch längeres Erhitzen (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3471). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. — Wird durch verd. Säuren wieder in die Komponenten gespalten.

m.m'-Azoxybenzaldoxim $C_{14}H_{12}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH)_2$. *B.* Durch Zusatz einer schwach essigsauren Hydroxylaminlösung zu einer alkoh. Lösung von m.m'-Azoxybenzaldehyd (HU., W., *B.* **36**, 3471). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191°.

m.m'-Azoxybenzaldehyd-bis-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}ON_6 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von m.m'-Azoxybenzaldehyd mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (ALWAY, *Am.* **28**, 480). — Orangefarbene Nadeln. F: 198°.

p.p'-Azoxybenzaldehyd $C_{14}H_{10}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CHO)_2$. *B.* Man trägt 12 g Zinkstaub in ein siedendes Gemisch aus 2 g 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und 150 ccm Wasser ein, kocht 5 Minuten, kühlt unter Luftabschluß rasch ab und filtriert; in das erwärmte Filtrat leitet man Luft und entzieht dem gebildeten Niederschlage den Azoxybenzaldehyd durch Auskochen mit hochsiedendem Ligroin (KIRPAL, *B.* **30**, 1598; ALWAY, *Am.* **28**, 40). Durch Reduktion von 4-Nitro-benzaldehyd mit Ferrosulfat und Natronlauge (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3474). Durch Schütteln einer alkoholisch-alkalischen Lösung von 4-Hydroxylamino-benzaldehyd (Bd. XV, S. 45) unter Durchleiten von Luft, neben kleinen Mengen

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

p.p'-Azobenzaldehyd (AL., *B.* **36**, 2306). Durch Oxydation von 4-Hydroxylamino-benzaldehyd mit Kaliumdichromat + verd. Schwefelsäure (AL., *B.* **36**, 2308). Aus p.p'-Azoxybenzaldehyd-dianil (s. u.) durch verd. Mineralsäuren (Höchster Farbw., D. R. P. 111384; *C.* **1900** II, 612; AL., *B.* **35**, 2438; *Am.* **28**, 475). Aus N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) durch Oxydation mit Ferrichlorid (GATTERMANN, *B.* **29**, 3039; AL., *Am.* **28**, 34). Entsteht neben 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) aus N.N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-p.p'-azoxyisobenzaldoxim (Syst. No. 4394) durch Oxydation mit Ferrichlorid oder besser durch Kochen mit verd. Säuren (AL., *Am.* **28**, 39; *B.* **36**, 2307). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder verd. Essigsäure). F: 194—195,5° (korr.) (AL., *B.* **35**, 2438; vgl. auch AL., *Am.* **28**, 475). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Flammenerscheinung (AL., *B.* **36**, 2306). Schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Benzol und Eisessig (AL., *Am.* **28**, 39; KIRPAL). Löslich in konz. Schwefelsäure mit Orangefarbe (AL., *B.* **35**, 2438). — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht p.p'-Azoxybenzoesäure (S. 647) (KIRPAL; AL., *Am.* **28**, 39). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure werden rote Krystalle erhalten (AL., *Am.* **28**, 40). Wird von verd. Säuren nicht angegriffen (AL., *Am.* **28**, 39). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (AL., *Am.* **28**, 39, 476). Liefert durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110—120° einen Oxyazofarbstoff (AL., *B.* **35**, 2438; *Am.* **28**, 476; vgl. auch AL., BONNER, *B.* **38**, 2520; *Am. Soc.* **27**, 1119). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure x-Nitro-p.p'-azoxybenzaldehyd (S. 643) (AL., *Am.* **28**, 43). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht 4.4'-Bis-dichlormethyl-azoxybenzol (S. 631) (AL., *Am.* **28**, 44).

p.p'-Azoxybenzaldehyd-dianil $C_{26}H_{20}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) mit 6 Mol.-Gew. Anilin zum Sieden, kühlt ab, versetzt mit 6 Vol. Alkohol, erhitzt zum Sieden, fügt festes Natron und gleich darauf 2 Vol. Wasser hinzu (ALWAY, *B.* **35**, 2436). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzylchlorid und 4 Mol.-Gew. Anilin in 8 Vol. 60—70%igem Alkohol zum Sieden, fügt festes Ätznatron hinzu und versetzt gleich darauf mit Wasser (AL., *B.* **35**, 2436). Entsteht auch aus [4-Nitro-benzyl]-anilin (Bd. XII, S. 1085) beim Eintragen fester Ätzalkalien in die siedende alkoholische Lösung (AL., *B.* **35**, 2436; vgl. auch Höchster Farbw., D. R. P. 111384; *C.* **1900** II, 612). Entsteht in bester Ausbeute, wenn eine alkoh. Lösung von 8 Mol.-Gew. [4-Nitro-benzyl]-anilin bei gelindem Sieden allmählich mit einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumsulfid versetzt wird (AL., WALKER, *Am.* **30**, 106). Aus p.p'-Azoxybenzaldehyd (S. 641) durch Kochen mit überschüssigem Anilin (AL., *Am.* **28**, 43). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 185° (korr.) (AL., *B.* **35**, 2436), 167° (H. F.). Schwer löslich in Äther, Alkohol und kaltem Benzol, leicht in heißem Benzol (AL., *Am.* **28**, 43; *B.* **35**, 2437). — Liefert mit verd. Mineralsäuren p.p'-Azoxybenzaldehyd (H. F.; AL., *B.* **35**, 2438). Wird durch längeres Kochen mit Natriumsulfid und Alkohol in [4-Amino-benzal]-anilin (Bd. XIV, S. 30) übergeführt (AL., W., *Am.* **30**, 110).

p.p'-Azoxybenzaldehyd-bis-o-tolylimid $C_{28}H_{24}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid, o-Toluidin und Ätznatron, analog p.p'-Azoxybenzaldehyd-dianil (s. o.) (ALWAY, *B.* **35**, 2437). Aus [4-Nitro-benzyl]-o-toluidin (Bd. XII, S. 1086) in siedender alkoholischer Lösung beim Eintragen von alkoh. Natriumhydroxyd (H. F., D. R. P. 111384; *C.* **1900** II, 612). Aus p.p'-Azoxybenzaldehyd und o-Toluidin (AL.). — Orangegefärbte Blättchen. F: 185° (H. F.), 182—183° (unkorr.) (AL.). Sehr leicht löslich in heißem Benzol, sehr wenig in Alkohol (AL.). Gibt mit verd. Mineralsäuren p.p'-Azoxybenzaldehyd (H. F.; AL.).

p.p'-Azoxybenzaldehyd-bis-m-tolylimid $C_{28}H_{24}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog derjenigen des p.p'-Azoxybenzaldehyd-bis-o-tolylimids (s. o.). — Orangefarbene Blättchen (aus heißem absolutem Alkohol). F: 133° (unkorr.); sehr leicht löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in heißem Alkohol (AL., *B.* **35**, 2437).

p.p'-Azoxybenzaldehyd-bis-p-tolylimid $C_{28}H_{24}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329), p-Toluidin und Ätznatron, analog p.p'-Azoxybenzaldehyd-dianil (s. o.) (ALWAY, *B.* **35**, 2437). Durch kurzes Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242), 1 Mol.-Gew. p-Toluidin und 2 Mol.-Gew. Eisessig, neben [4-p-Toluolazo-benzal]-p-toluidin (S. 210) (AL., *B.* **36**, 2310). Entsteht auch aus [4-Nitro-benzyl]-p-toluidin (Bd. XII, S. 1086) in siedender alkoholischer Lösung beim Eingießen von alkoh. Natriumhydroxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 111384; *C.* **1900** II, 612). Aus p.p'-Azoxybenzaldehyd und p-Toluidin (AL., *B.* **35**, 2437). — Orangefarbene Blättchen. F: 188—190° (AL., *B.* **35**, 2437; **36**, 2310), 180° (H. F.). Schwer löslich in Benzol (AL., *B.* **35**, 2437).

N.N'-Bis-[4-formyl-phenyl]-p.p'-azoxyisobenzaldoxim $C_{28}H_{20}O_5N_4 = ON_2\left(C_6H_4 \cdot CH \underset{O}{<>} N \cdot C_6H_4 \cdot CHO\right)_2$ bezw. $ON_2[C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO]_2$ s. Syst. No. 4394.

p.p'-Azoxybenzaldehyd-bis-phenylhydrazon $C_{26}H_{22}ON_6 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. p.p'-Azoxybenzaldehyd in warmem

Eisessig mit 2 Mol-Gew. Phenylhydrazin in Eisessig (KIRPAL, *B.* **30**, 1598; ALWAY, *Am.* **28**, 42). Durch Eintragen eines Gemisches von Phenylhydrazin und Essigsäure in eine heiße essigsaure Lösung von 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) (AL., *Am.* **28**, 42). Aus N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim (Syst. No. 4194) durch kurzes Kochen mit verd. Alkohol und überschüssigem Phenylhydrazin, neben 4-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 137) (AL., *Am.* **28**, 44). — Orangefarbene Blättchen (aus Benzol oder Pyridin), rotgelbe Nädelchen (aus Aceton). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 228° (AL.); F: 230° (Zers.) (KI.). Zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 218—225° (AL.). Schwer löslich in heißem Alkohol (AL.).

x-Nitro-p.p'-azoxybenzaldehyd $C_{14}H_9O_5N_3 = OHC\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus p.p'-Azoxybenzaldehyd durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure (ALWAY, *Am.* **28**, 43). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 171—172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißer Essigsäure.

2. Azoxyderivate des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 271).

3.3'-Diacetyl-azoxybenzol, m.m'-Azoxyacetophenon $C_{16}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) in alkalisch-alkoholischer Lösung neben m.m'-Azoacetophenon (S. 211) (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 429). Durch Reduktion von 3-Nitro-acetophenon mit Zinkstaub und Salmiaklösung und Oxydation des entstandenen 3-Hydroxylamino-acetophenons durch Luftsauerstoff (BAMBERGER, ELGER, *B.* **36**, 1618). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 137,5° (korr.) (B., ELGER). Sintert bei 127—128° und schmilzt bei 130—131° (ELBS, W.). Leicht löslich in Aceton, Benzol (ELBS, W.), heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und kaltem Ligroin (B., ELGER).

4.4'-Diacetyl-azoxybenzol, p.p'-Azoxyacetophenon $C_{16}H_{14}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Über das Auftreten zweier krystallinisch-fester Formen (einer labilen und einer stabilen) beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1418.

b) Azoxyderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$.

1. Azoxyderivat des Benzophenons $C_{13}H_{10}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 410)

3.3'-Dibenzoyl-azoxybenzol, m-Azoxybenzophenon $C_{26}H_{18}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) in siedender alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Natronlauge (CARRÉ, *C. r.* **144**, 35; *Bl.* [4] **5**, 282; *A. ch.* [8] **19**, 232). Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-benzophenon in alkal. Lösung (ELBS, WOGRINZ, *Z. El. Ch.* **9**, 430). — Weiße oder hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 127° (E., W.), 127—128° (CA.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in Benzol und kaltem Aceton, leicht in siedendem Aceton und siedendem Toluol (E., W.; CA.). — Geht bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium in eine ölige Verbindung über, die beim Kochen mit Quecksilberoxyd m-Azobenzophenon (S. 212) liefert (CA.).

2. Azoxyderivate des 4-Methyl-benzophenons $C_{14}H_{12}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 440).

3.3'-Bis-p-toluyl-azoxybenzol $C_{28}H_{22}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von [3-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 442) mit verdünntem alkoholischem Kali (LIMPRICHT, LENZ, *A.* **286**, 311). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 145°.

Dioxim $C_{28}H_{24}O_3N_4 = ON_2[C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3]_2$. *B.* Man versetzt die alkoh. Lösung von [3-Nitro-phenyl]-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 442) mit salzsaurem Hydroxylamin, fügt bis zur alkal. Reaktion verd. Natronlauge hinzu und läßt 24 Stunden stehen; der sich abscheidende Niederschlag liefert nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff zwei isomere Dioxime des 3.3'-Bis-p-toluyl-azoxybenzols, die bei 235° bezw. 245° schmelzen (LI., LE., *A.* **286**, 311).

3. Azoxyderivat des 2.4-Dimethyl-benzophenons $C_{15}H_{14}O = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 449).

3.3'-Bis-[2.4-dimethyl-benzoyl]-azoxybenzol $C_{30}H_{26}O_3N_2 = ON_2[C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von 3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 450)

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mit alkoh. Kali (LIMPRICHT, FALKENBERG, *A.* **286**, 335). — Rote Kryställchen (aus Ligroin). F: 124°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger in Aceton, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin.

c) Azoxyderivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O$.

4.4'-Bis-[β-benzoyl-vinyl]-azoxybenzol $C_{30}H_{22}O_3N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei 6—8-stündigem Kochen von 9 g ω-[4-Nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 482) mit einer wäßr. Lösung von 5,5 g Arsentrioxyd und 6,5 g Natriumhydroxyd (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807, 810). — Orangegelbe zugespitzte Blättchen (aus Benzol). Schmilzt bei 211° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 213° klar wird. Schwer löslich in Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

D. Azoxyderivate der Carbonsäuren.

1. Azoxyderivate der Monocarbonsäuren.

a) Azoxyderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Azoxyderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Azoxybenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Kondensation von Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) mit 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) in alkoh. Lösung neben Azoxybenzol (S. 621) und o.o'-Azoxybenzoesäure (s. u.) (FREUNDLER, *C. r.* **149**, 1136; *Bl.* [4] **9** [1911], 740). — Gelbliche Prismen. F: 118° (FR., *C. r.* **149**, 1136), 110—111° (FR., *Bl.* [4] 9 [1911], 741), 105—106° (REISSERT, LEMMER, *B.* **59** [1927], 357). — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid ein nicht näher untersuchtes Gemisch von 2-Phenyl-monochlor-indazolonen (FR.).

2-Oxymethyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{12}O_4N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus „Agnotobenzaldehyd" (Bd. XV, S. 44) und wäßr. Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **39**, 4271). — Fast farblose Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 160—161°. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in siedendem Wasser, schwer in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, sehr leicht in siedendem Alkohol. Die Lösungen in Alkohol und heißem Wasser sind schwach citronengelb. — Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure je nach den Bedingungen 2-Formyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2') (s. u.) oder o.o'-Azoxybenzoesäure (s. u.). — $Cu(C_{14}H_{11}O_4N_2)_2$. Bläulich grüner krystallinischer Niederschlag. — $AgC_{14}H_{11}O_4N_2$. Nadeln (aus siedendem Wasser). — $Pb(C_{14}H_{11}O_4N_2)_2$. Schwach gelblicher krystallinischer Niederschlag.

2-Formyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{10}O_4N_2 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Oxymethyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2') (s. o.) durch $^3/_4$-stündiges Kochen der Lösung in heißer verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumdichromat (BAMBERGER, *B.* **39**, 4273). — Goldgelbe Nädelchen (aus heißem Eisessig oder Wasser). Schmilzt bei 179—180° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser und siedendem Xylol, ziemlich leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol. — Gibt bei 4-stündigem Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure o.o'-Azoxybenzoesäure (s. u.).

Phenylhydrazon $C_{20}H_{16}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Formyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2') und Phenylhydrazin in Alkohol (BAMBERGER, *B.* **39**, 4274). — Orangerote, bronzeglänzende, grüngolden schimmernde Blättchen. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 156°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Benzol. — Natriumsalz. Goldgelbe, bronzeglänzende Blättchen.

Azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2'), **o.o'-Azoxybenzoesäure** $C_{14}H_{10}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) mit 20 Tln. Wasser zum Sieden und versetzt die heiße Flüssigkeit mit einer konzentrierten wäßrigen Kaliumcyanidlösung, bis vollständige Lösung des Aldehyds eingetreten ist (HOMOLKA, *B.* **17**, 1903; vgl. BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **36**, 375). Entsteht neben 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) beim Kochen einer Lösung von 20 g 2-Nitro-benzaldehyd in 40 g 50%igem Alkohol

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

mit 2 g Kaliumcyanid (Ekecrantz, Ahlqvist. *B.* **41**, 879). o.o'-Azoxybenzoesäure entsteht in geringer Menge neben o.o'-Azoxybenzoesäure-diäthylester (S. 646), 2-Nitro-benzoesäure-äthylester und anderen Produkten bei langdauerndem Belichten einer Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd oder von 2-Nitroso-benzoesäure-äthylester in Äthylalkohol (Ciamician, Silber, *R. A. L.* [5] **11** I, 281; *B.* **35**, 1998). Durch gelindes Erwärmen von 1 Tl. 2-Nitro-benzoesäure mit 1 Tl. Ätzkali und 2 Tln. Alkohol; zur Reinigung stellt man das Bariumsalz dar (Griess, *B.* **7**, 1611; Uspenski, Ж. **23**, 89; *B.* **24** Ref., 666). Durch 10-stündiges Kochen von 10 g 2-Nitro-benzoesäure mit einer Lösung von 5 g Natrium in 50 g Methylalkohol (U., Ж. **23**, 92). Durch Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure mit Zinkstaub und $50^{0}/_{0}$iger Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat bei 35—40° oder mit Zinkstaub und Ammoniak in Gegenwart von Salmiak (Heller, *B.* **41**, 2690). Beim Behandeln von 2-Nitro-benzoesäure mit Hydrazobenzol und $10^{0}/_{0}$iger Natronlauge, eventuell unter Zusatz von Toluol; daneben entsteht Azobenzol (Dieffenbach, D. R. P. 197714; *C.* **1908** I, 1749). o.o'-Azoxybenzoesäure entsteht als Hauptprodukt durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure, gelöst in überschüssiger Natronlauge, an einer Platinkathode, neben o.o'-Hydrazobenzoesäure (Bd. XV, S. 626) (Löb, *Z. El. Ch.* **2**, 533; *C.* **1896** I, 902). Bei der längeren Einw. siedender Natronlauge auf 2-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) neben Anthranilsäure (Bamberger, Demuth, *B.* **36**, 374). Entsteht in geringer Menge bei Einw. von 2-Nitro-benzaldehyd auf Cyanessigsäureäthylester und Ammoniak (Issoglio, *C.* **1904** I, 878). Bei der Kondensation von 2-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 615) mit 2-Nitroso-benzoesäure (Freundler, *Bl.* [3] **31**, 874). Durch Oxydation von 2-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 21) mit neutralisierter Sulfomonopersäure bei Gegenwart von Magnesiumcarbonat entsteht o.o'-Azoxybenzoesäure in geringer Menge neben 2-Formamino-phenol, Anthranil, 2-Nitro-phenol, 2-Amino-phenol und Ameisensäure (Ba., *B.* **36**, 2042, 2048). Entsteht auch durch Kondensation von Phenylhydroxylamin mit 2-Nitroso-benzoesäure in alkoh. Lösung, neben Azoxybenzol und Azoxybenzol-carbonsäure-(2) (S. 644) (Freundler, *C. r.* **149**, 1136; *Bl.* [4] **9** [1911], 740). Aus 2-Hydroxylamino-benzoesäure (Bd. XV, S. 53) durch Erhitzen mit Eisessig, durch Kochen mit Wasser im Kohlendioxydstrom neben 6-Amino-3-oxy-benzoesäure (Bd. XIV, S. 591), durch Einw. von $10^{0}/_{0}$igem absolut-alkoholischem Kali in einer Wasserstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur neben 2-Nitro-benzoesäure und Anthranilsäure oder durch Umsetzung mit 2-Nitroso-benzoesäure in alkoh. Lösung (Bamberger, Pyman, *B.* **42**, 2308, 2309). Aus 2-Oxymethyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2') (S. 644) oder aus 2-Formyl-azoxybenzol-carbonsäure-(2') (S. 644) durch ca. 4-stündiges Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (Ba., *B.* **39**, 4275). Bei der Oxydation von N-Oxy-dioxindol $C_6H_4{<}{CH(OH) \atop N(OH)}{>}CO$ (Syst. No. 3239) in verd. Natronlauge durch Kaliumpermanganatlösung (Heller, Sölling, *B.* **42**, 476). Beim Behandeln von 1-Oxy-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) in alkal. Lösung mit wäßr. Kaliumpermanganat unter Eiskühlung (Reissert, *B.* **29**, 656). Durch Eintropfen von 5 g Anthranil (Syst. No. 4195) in eine auf 75° erwärmte Mischung von 30 g Kaliumdichromat, 400 g Wasser und 265 g $19{,}5^{0}/_{0}$iger Salpetersäure (Heller, *J. pr.* [2] **77**, 164). — Fast farblose oder schwach gelbliche Prismen oder Täfelchen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (Armaschewski, Ж. **23**, 90; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 46, 74). F: 246° (Zers.) (He., *J. pr.* [2] **77**, 164), 248° (Zers.) (Ci., Si.), 250—251° (Ek., Ahl.), 252 bis 253° (Zers.) (Freundler, *Bl.* [3] **31**, 874), 254° (Ba., Py.). Sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer in kochendem Wasser und Äther, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, heißem Eisessig und Aceton, sehr leicht in Pyridin (Rei.; Ba., De.). — Reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen (Rei.). Wird durch Behandeln in konzentrierter alkalischer Lösung mit Natriumamalgam zunächst zu o.o'-Azobenzoesäure (S. 228), schließlich zu o.o'-Hydrazobenzoesäure (Bd. XV, S. 626) reduziert (Gr.; Ho.). Gibt beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung (Uspenski, Ж. **23**, 91) oder beim Behandeln in sodaalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat (Heller, *J. pr.* [2] **77**, 165) den entsprechenden Dimethylester (s. u.). — $BaC_{14}H_8O_5N_2 + 4H_2O$. Spießige Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser (Gr.). — Phenylhydrazinsalz. Schwach gelbliche Nadeln. Schmilzt im auf 159° vorgeheizten Bade bei 162° (korr.); leicht löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Alkohol (Ba., De.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Nitroso-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 369) durch Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure-methylester in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des entstandenen 2-Hydroxylamino-benzoesäure-methylesters mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (Alway, Walker, *B.* **36**, 2312). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von o.o'-Azoxybenzoesäure (Uspenski, Ж. **23**, 91). Aus o.o'-Azoxybenzoesäure in sodaalkalischer Lösung und Dimethylsulfat (Heller, *J. pr.* [2] **77**, 165). Aus dem Silbersalz der o.o'-Azoxybenzoesäure und Methyljodid (F. Meyer, Dahlem, *A.* **326**, 345). — Weiße Prismen (Freundler, *Bl.* [3] **33**, 81 Anm.) oder farblose Nadeln (aus Methylalkohol) (He.). F: 115,5° (Us.), 116—117° (He.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Ligroin (He.).

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten aus 2-Nitro-benzaldehyd bezw. 2-Nitro-benzoesäure-äthylester in alkoh. Lösung unter der Einw. des Lichtes (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **35**, 1998; *R. A. L.* [5] **11** I, 283). Neben 2-Nitroso-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 369) durch Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure-äthylester in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation des gebildeten 2-Hydroxylamino-benzoesäure-äthylesters (Bd. XV, S. 53) mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (ALWAY, WALKER, *B.* **36**, 2312). Aus dem Silbersalz der o.o'-Azoxybenzoesäure und Äthyljodid (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 345). — Schwach gelblich gefärbte 4-seitige Blättchen (aus Alkohol), licht-fleischfarbene Prismen (aus Petroläther). F: 76—77° (F. M., D.), 81—82° (C., S.). Löslich in den üblichen Lösungsmitteln (F. M., D.).

Dinitril, 2.2'-Dicyan-azoxybenzol $C_{14}H_8ON_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CN)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 374), Zinkstaub und verd. Essigsäure bei 30°, neben 2-Amino-benzamid und der Verbindung $C_6H_4{<}{C(NH_2)\cdot N:C \atop N\text{———}N}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3961) (PINNOW, MÜLLER, *B.* **28**, 152) oder mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure bei ca. 30° neben etwas 2-Amino-benzonitril (REISSERT, GRUBE, *B.* **42**, 3711). Durch allmähliches Eintragen von 3 At.-Gew. Zinn in die siedende Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzonitril in der 7-fachen Menge 2%iger Salzsäure (P., M., *B.* **28**, 157). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 194—195° (P., M.), 194,5° (R., G.). Leicht löslich in Amylalkohol, mäßig in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol, Aceton und Essigester (P., M.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 180—190° das Imid der o.o'-Azoxybenzoesäure $ON_2{<}{C_6H_4\cdot CO \atop C_6H_4\cdot CO}{>}NH$ (Syst. No. 3888) (P., M.).

Azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3'), m.m'-Azoxybenzoesäure $C_{14}H_{10}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch 1-stündiges Kochen von 3-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 449) mit 10%iger wäßriger Natronlauge, neben 3-Nitro-benzoesäure und m.m'-Azoxybenzylalkohol (S. 640) (CARRÉ, *C. r.* **141**, 594; *Bl.* [3] **33**, 1167; *A. ch.* [8] **6**, 416). Neben 3-Nitro-benzoesäure bei der Einw. von starker Natronlauge (40° Bé) auf 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) (LOCK, *B.* **63** [1930], 856; vgl. J. MAIER, *B.* **34**, 4134). Durch Erhitzen von 3-Nitro-benzoesäure mit alkoh. Kali (GRIESS, *J.* **1864**, 352; *A.* **131**, 92). Beim Kochen von 3-nitro-benzoesaurem Natrium mit arsenigsaurem Natrium in wäßr. Lösung (LOESNER, *J. pr.* [2] **50**, 565; D. R. P. 77563; *Frdl.* **4**, 42). Neben m.m'-Azobenzoesäure (S. 233) bei der Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure durch alkal. Zinnoxydullösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 405). Kinetik dieser Reaktion: GO., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 430. Entsteht auch bei 6-stündigem Kochen von 10 g 3-Nitro-benzoesäure, gelöst in Natronlauge (40 g Ätznatron, 250 ccm Wasser), mit 30 g Chloroform (ELLIOTT, *Soc.* **73**, 146). Bei mehrstündigem Erhitzen von 3-nitro-benzoesaurem Kalium und Kaliumthiophenolat (Bd. VI, S. 294) in wäßr. Lösung auf 120° in inerter Atmosphäre (CAMBI, *R. A. L.* [5] **18** I, 302). Durch Oxydation von m.m'-Azoxybenzaldehyd (S. 641) mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3472). — *Darst.* Man kocht einige Tage lang ein Gemenge von 1 Tl. 3-Nitro-benzoesäure, 6 Tln. Alkohol und 1 Tl. Ätznatron, destilliert den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit verd. Salzsäure; der Niederschlag wird in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium gefällt; aus dem Filtrat vom schwarzen Kalkniederschlage wird durch Salzsäure die m.m'-Azoxybenzoesäure gefällt (G. SCHULTZ, *A.* **196**, 18). Man kocht 40 g 3-Nitro-benzoesäure mit einer Lösung von 30 g Natrium in 250 g Methylalkohol ca. 20 Stunden (USPENSKI, Ж. **23**, 92). — Fast farblose Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 320° (U.), bei 345° (MAQUENNEscher Block) (CARRÉ). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther (EL.; GR.). — Liefert beim Kochen mit Zinn und Salzsäure 4.4'-Diamino-diphensäure (Bd. XIV, S. 567) (GR., *B.* **7**, 1609; G. SCHULTZ; vgl. KUSSEROW, *B.* **23**, 912). Geschwindigkeit der Reduktion durch alkal. Zinnoxydullösung: GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 437. — $Ag_2C_{14}H_8O_5N_2$ (bei 100°). Schwach gelb. Schwer löslich in siedendem Wasser (EL.). — $BaC_{14}H_8O_5N_2$ (bei 120°). Kleine Täfelchen. Fast unlöslich in Wasser (EL.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der m.m'-Azoxybenzoesäure und Methyljodid (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 343). Zu einer Lösung von 20 g 3-Nitro-benzoesäure-methylester in 200 ccm Alkohol fügt man 30 ccm Eisessig und unter Kühlung 17,5 g Zinkstaub; das sich ausscheidende rohe Reduktionsprodukt wird in eine Mischung von verd. Schwefelsäure und Kaliumdichromat eingegossen und der sich bildende weiße Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen, schließlich mit Wasser übergossen und der Dampfdestillation unterworfen; das Hauptreaktionsprodukt, der 3-Nitroso-benzoesäure-methylester, geht mit dem Dampf über, während m.m'-Azoxybenzoesäure-dimethylester zurückbleibt und aus Eisessig umkrystallisiert wird (ALWAY, WALKER, *B.*

36, 2313). — Orangefarbige Nadeln (aus Eisessig), schwach gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol). F: 134° (F. M., D.), 136—136,5° (korr.) (A., W.; LOCK, *B.* **63** [1930], 856). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol (A., W.).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der m.m'-Azoxybenzoesäure und Äthyljodid (F. M., D., *A.* **326**, 342). Aus dem entsprechenden Dichlorid (s. u.) durch Kochen mit Alkohol (USPENSKI, Ж. **23**, 93). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 76—78° (Us.), 78° (F. M., D.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (F. M., D.). Schmelzpunkte von Gemengen von m.m'-Azoxybenzoesäure-diäthylester und m.m'-Azobenzoesäure-diäthylester: GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 406.

Dichlorid $C_{14}H_8O_3N_2Cl_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot COCl)_2$. *B.* Durch Verschmelzen von m.m'-Azoxybenzoesäure mit Phosphorpentachlorid (USPENSKI, Ж. **23**, 93). — Fast farblose Nädelchen. F: 120—121,5°. Leicht löslich in Benzol.

5.5'-Dinitro-azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_8O_9N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben sehr wenig x.x.x.x'.x'.x'-Hexaoxy-azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3') (S. 650) bei 1-tägigem Stehen von 3.5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 414) in einer Lösung von stark überschüssiger konz. Natronlauge (SHUKOW, *B.* **28**, 1801). — Fast weißes amorphes Pulver. Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien farblos.

$ON_2[C_6H_3(CO_2H)(NO_2)]_2$

Azoxybenzol - dicarbonsäure - (4.4'), **p.p' - Azoxybenzoesäure** $C_{14}H_{10}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Neben 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389) bei der Einw. von starker Natronlauge (40° Bé) auf 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) (JOH. MAIER, *B.* **34**, 4134; vgl. LOCK, *B.* **63** [1930], 856). Aus 4-Nitro-benzoesäure in alkal. Lösung durch Reduktion mit 5%igem Natriumamalgam (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 337). Neben p.p'-Azobenzoesäure (S. 236) bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure durch alkal. Zinnoxydullösung (GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 404). Geschwindigkeit dieser Reaktion: GO., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 433. Beim Erhitzen von 13 g 4-nitro-benzoesaurem Natrium, gelöst in 50 g Wasser, mit 40 g arsenigsaurem Natrium, gelöst in 200 ccm Wasser (LOESNER, *J. pr.* [2] **50**, 565; vgl. D. R. P. 77563; *Frdl.* **4**, 42). Bei 6-stdg. Kochen von 10 g 4-Nitro-benzoesäure mit Natronlauge (40 g NaOH in 250 ccm Wasser) und 30 g Chloroform (ELLIOTT, *Soc.* **73**, 147). Entsteht auch aus p.p'-Azoxybenzaldehyd (S. 641), gelöst in Eisessig, und der berechneten Menge Dichromat in verd. Schwefelsäure (KIRPAL, *B.* **30**, 1599). — Gelbes amorphes Pulver. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Pyridin (LOE.; KI.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (LOE.), gegen 240° (KI.). Verhalten bei weiterer Reduktion mit alkal. Zinnoxydullösung: GO., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 405. — $(NH_4)_2C_{14}H_8O_5N_2$. Gelb. Schwer löslich in kaltem Wasser (LOE.). — $Ag_2C_{14}H_8O_5N_2$ (bei 100°). Hellgelber amorpher Niederschlag (EL.; F. M., D.). — $BaC_{14}H_8O_5N_2$ (bei 120°). Dunkelgelbe Täfelchen. Unlöslich in Wasser (EL.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der p.p'-Azoxybenzoesäure und Methyljodid in Benzol bei Wasserbadwärme (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 340). Entsteht neben wenig p.p'-Azobenzoesäuredimethylester (S. 237) durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-methylester mit Natriumamalgam (F. M., D., *A.* **326**, 340). Zu einer Lösung von 20 g 4-Nitro-benzoesäure-methylester in 200 ccm Alkohol fügt man 20 g Zinkstaub und 60 ccm Eisessig unter Kühlung; man oxydiert das rohe Reduktionsprodukt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und entfernt aus dem Oxydationsprodukt durch Dampfdestillation den entstandenen 4-Nitroso-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 369); der zurückbleibende p.p'-Azoxybenzoesäure-dimethylester wird aus Eisessig umkrystallisiert (ALWAY, WALKER, *B.* **36**, 2314). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 203° (unkorr.) (VORLÄNDER, *B.* **39**, 805), 202,5° (unkorr.), 207° (korr.) (F. M., D.), 204,5—205° (korr.) (LOCK, *B.* **63** [1930], 856), 206,5—207,5° (korr.) (A., W.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, löslich in der Hitze in Benzol, Eisessig und Aceton (F. M., D.).

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der p.p'-Azoxybenzoesäure und Äthyljodid in Benzol bei Wasserbadwärme (F. MEYER, DAHLEM, *A.* **326**, 334). Entsteht im Gemisch mit p.p'-Azobenzoesäure-diäthylester (S. 237), wenn man 4-Nitro-benzoesäure-äthylester in alkoh. Lösung mit 5%igem Natriumamalgam versetzt, während man die Flüssigkeit durch allmähliche Zugabe von Eisessig schwach sauer hält (F. M., D.). Neben 4-Nitroso-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 369) durch Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure-äthylester in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig bei höchstens 50° und nachfolgende Behandlung der erhaltenen Lösung des 4-Hydroxylamino-benzoesäure-

äthylesters mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (ALWAY, PINCKNEY, *Am.* **32**, 399). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 114,5° (korr.) zu einer trüben (anisotropen) Flüssigkeit, die bei 122,5° (korr.) klar (isotrop) wird (F. M., D.; DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 152). Über die Natur der trüben Schmelze vgl.: WULFF, *Z. Kr.* **46**, 264; LEHMANN, *Ann. d. Physik* [4] **12**, **323**, sowie die bei p.p'-Azoxyanisol (S. 637) angegebene Literatur. Dichte der anisotropen und der isotropen Phase: EICHWALD, *C.* **1906** I, 27. Schmelzpunkte und Klärpunkte von Gemischen des p.p'-Azoxybenzoesäurediäthylesters mit p.p'-Azobenzoesäurediäthylester: DE KOCK, *Ph. Ch.* **48**, 152.

Dipropylester $C_{20}H_{22}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. F: 103° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 805).

Diisopropylester $C_{20}H_{22}O_5N_2 = ON_2[C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. F: 96° (V., *B.* **39**, 805).

Dibutylester $C_{22}H_{26}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)_2$. F: 105° (V., *B.* **39**, 805).

Diisoamylester $C_{24}H_{30}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_5H_{11})_2$. F: 122° (V., *B.* **39**, 805).

Diallylester $C_{20}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH:CH_2)_2$. F: 88—89° (V., *B.* **39**, 805).

Dibenzylester $C_{28}H_{22}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2$. F: 147° (V., *B.* **39**, 805).

Bis-acetalylamid $C_{26}H_{36}O_7N_4 = ON_2[C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von Eisessig in ein Gemisch aus 4-Nitro-benzoesäure-acetalylamid (Bd. IX, S. 395) gelöst in 10 Tln. Alkohol, und Zinkstaub (LÖB, *B.* **27**, 3096). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 182°. — Läßt sich zu p.p'-Azobenzoesäure-bis-acetalylamid (S. 237) reduzieren.

2. Azoxyderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. *Azoxyderivat der Phenylessigsäure* $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 431).

Azoxybenzol-diessigsäure-(2.2'), o.o'-Azoxyphenylessigsäure $C_{16}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus 2-Nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 454) durch Behandlung der neutralisierten und mit Salmiak versetzten Lösung mit Zinkstaub und nachfolgendes Ansäuern der Lösung (REISSERT, *B.* **41**, 3924). — Gelbe Nadeln. Schmilzt nach vorheriger Dunkelfärbung bei 250—251° unter heftigem Aufschäumen. Schwer löslich.

2. *Azoxyderivat der 4-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

5.5'-Dimethyl-azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2')-dinitril, 5.5'-Dimethyl-2.2'-dicyan-azoxybenzol, 2.2'-Azoxy-p-tolunitril[1]) $C_{16}H_{12}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-4-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 501), gelöst in essigsäurehaltigem Alkohol, mit Natriumamalgam (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] **40**, 9). — Pomeranzenrote Nädelchen (aus Alkohol). F: 182°. Kaum löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Die alkoh. Lösung fluoresciert rötlichgrün.

$ON_2[C_6H_3(CN)(CH_3)]_2$ (Formel: ON_2, Benzolring mit CN und CH_3, $]_2$)

3. Azoxyderivat der β-Phenyl-propionsäure (Hydrozimtsäure) $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 508).

α.β.α'.β'-Tetrabrom-[4.4'-azoxyhydrozimtsäure]-diäthylester, p.p'-Azoxyzimtsäure-diäthylester-tetrabromid $C_{22}H_{22}O_5N_2Br_4 = ON_2(C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus p.p'-Azoxyzimtsäure-diäthylester (S. 649) und 2 Mol.-Gew. Brom (VORLÄNDER, *B.* **39**, 806). — F: 162°. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kaliumacetat oder von Pyridin α(?).α'(?)-Dibrom-[4.4'-azoxyzimtsäure]-diäthylester (S. 650) (V., *Ph. Ch.* **57**, 361; **61**, 167).

b) Azoxyderivate einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-10}O_2$.

m.m'-Azoxyzimtsäure $C_{18}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H)_2$. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 605) in alkal. Lösung unter Verwendung von Platinelektroden, neben 3-Amino-zimtsäure (Bd. XIV, S. 520) und sehr geringen Mengen 3-Amino-hydrozimtsäure (Bd. XIV, S. 491) (MARIE, *C. r.* **140**, 1248). — Gelb. F: 335—337°. Schwer löslich in siedendem Eisessig und siedendem Pyridin, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser; löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

p.p'-Azoxyzimtsäure $C_{18}H_{14}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 10 g 4-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 606), 12 g Arsentrioxyd und 17 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser auf 70° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 809). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-zimtsäure in alkal. Lösung unter Verwendung von Platinelektroden, neben 4-Amino-hydrozimtsäure (Bd. XIV, S. 491) (MARIE, *C. r.* **140**, 1248). — Orangegelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen (M.; vgl. V.). Schwer löslich in siedendem Eisessig und siedendem Pyridin, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser; löslich in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (M.). — Das Silbersalz gibt beim Erhitzen mit primären oder sekundären Alkylbromiden oder -jodiden und der 3—6-fachen Menge Benzol auf dem Wasserbade die entsprechenden Ester (V.).

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem trocknen Silbersalz der p.p'-Azoxyzimtsäure und der berechneten Menge Methyljodid oder -bromid in der 3—6-fachen Menge Benzol auf dem Wasserbad (VORLÄNDER, *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 219—221° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 254—257° klar wird. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen des trocknen Silbersalzes der p.p'-Azoxyzimtsäure mit der berechneten Menge Äthyljodid oder -bromid in der 3—6-fachen Menge Benzol auf dem Wasserbade (VORLÄNDER, *B.* **39**, 805, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 141° zu einer trüben anisotropen Flüssigkeit, die bei 247—249° klar (isotrop) wird (V.). Über die Natur der trüben Schmelze vgl. V., *B.* **39**, 805; LEHMANN, *Ch. Z.* **30**, 2; *Ann. der Physik* [4] **19**, 22, 407; **20**, 63; WULFF, *Z. Kr.* **45**, 212, sowie die bei p.p'-Azoxyanisol (S. 637) angegebene Literatur. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 809). Gibt mit 2 Mol.-Gew. Brom p.p'-Azoxyzimtsäure-diäthylester-tetrabromid (S. 648) (V., *B.* **39**, 806).

Dipropylester $C_{24}H_{26}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o). — Goldgelbe prismatische Tafeln (aus Aceton). Schmilzt bei 123° zu einer trüben Schmelze, die bei 240—243° klar wird; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466).

Diisopropylester $C_{24}H_{26}O_5N_2 = ON_2[C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o.). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 148—150° zu einer trüben Schmelze, die bei 184° klar wird; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466).

Dibutylester $C_{26}H_{30}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o.). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 110—111° zu einer trüben Schmelze, die bei 214° klar wird; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466).

Diisoamylester $C_{28}H_{34}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o.). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 144° zu einer trüben Schmelze, die bei 184—186° klar wird; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466).

Di-n-octylester $C_{34}H_{46}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o.). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 94° zu einer trüben Schmelze, die bei 175° klar wird; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466).

Dicetylester $C_{50}H_{78}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o.). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 105° zu einer trüben Schmelze, die bei 139—141° klar wird; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466).

Diallylester $C_{24}H_{22}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o.). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). Schmilzt bei 124° zu einer trüben Schmelze, die bei 234—237° klar wird; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466).

Dibenzylester $C_{32}H_{26}O_5N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Analog dem Diäthylester (s. o.). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 174—175° (V., *B.* **39**, 806, 809; vgl. *Ph. Ch.* **126** [1927], 466). Bildet mit p.p'-Azoxyzimtsäure-diäthylester Mischkrystalle bezw. Schichtkrystalle; färbt sich mit konz. Schwefelsäure orangerot (V., *B.* **39**, 806).

Diphenacylester $C_{34}H_{26}O_7N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der p.p'-Azoxyzimtsäure und Phenacylbromid (V., *B.* **39**, 806). — Schmilzt bei 229—231° zu einer trüben Schmelze, die bei 238° klar wird.

Bis-carbäthoxymethylester $C_{26}H_{26}O_9N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der p.p'-Azoxyzimtsäure und Bromessigsäureäthylester (V., *B.* **39**, 806). — Schmilzt bei 146—148° zu einer trüben Schmelze, die bei 233—235° klar wird.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

α(?).α'(?)-**Dibrom-[4.4'-azoxyzimtsäure]-diäthylester** $C_{22}H_{20}O_5N_2Br_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CH{:}CBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$(?). *B.* Durch Einw. von alkoh. Kaliumacetat oder von Pyridin auf p.p'-Azoxyzimtsäure-diäthylester-tetrabromid (S. 648) (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 361; **61**, 167). — Bildet beim Abkühlen der isotropen Schmelze zwei scharf getrennt nacheinander auftretende anisotrop-flüssige Phasen.

2. Azoxyderivate der Dicarbonsäuren.

Azoxyderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Azoxyderivat der Terephthalsäure $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 841).

Azoxybenzol-tetracarbonsäure-(2.5.2'.5'), Azoxyterephthalsäure $C_{16}H_{10}O_9N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim gelinden Erwärmen einer Lösung von Azoxyterephthalaldehydsäure (S. 651) in verd. Natronlauge mit der theoretischen Menge Kaliumpermanganat (HOMOLKA, LÖW, *B.* **19**, 1091). — Gelbliche Blättchen (aus Äther). Zersetzt sich zwischen 250 und 280°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol; leicht löslich in Äther mit schwach bläulicher Fluorescenz. — Ammoniumsalz. Prismen. — Alkalisalze. Schwach gelblich. — $Ag_4C_{16}H_6O_9N_2$. Gelber lichtempfindlicher Niederschlag.

$$ON_2\left[\cdot C_6H_3(CO_2H)_2\right]_2$$

2. Azoxyderivat der β-Phenyl-glutarsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 878).

3.3'-Dinitro-azoxybenzol-di-[β-glutarsäure]-(4.4') $C_{22}H_{20}O_{13}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von β-[2-Nitro-4-hydroxylamino-phenyl]-glutarsäure (Bd. XV, S. 58) mit Salzsäure (SCHROETER, MEERWEIN, *B.* **36**, 2675). — Mikrokrystallinisches Pulver. Schwer löslich.

$$ON_2\left[\cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2\right]_2$$

E. Azoxyderivat einer Oxy-carbonsäure.

x.x.x.x'.x'.x'-Hexaoxy-azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3') $C_{14}H_{10}O_{11}N_2 = ON_2[C_6H(OH)_3 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Entsteht neben 5.5'-Dinitro-azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3') (S. 647) bei längerem Stehen einer Lösung von 3.5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 414) in stark überschüssiger konzentrierter Natronlauge (SHUKOW, *B.* **28**, 1802). — Hellgelbes amorphes Pulver. Schmilzt unterhalb 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Benzol. Die Lösung in Alkalien ist fuchsinrot. — $Ag_2C_{14}H_8O_{11}N_2$. Dunkelbrauner amorpher Niederschlag.

F. Azoxyderivate der Oxo-carbonsäuren.

Azoxyderivate der Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_3$.

1. ***Azoxyderivate der Benzoylameisensäure*** $C_8H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 654).

p.p'-Azoxybenzoylameisensäure, p.p'-Azoxyphenylglyoxylsäure $C_{16}H_{10}O_7N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen von 4-Nitro-mandelsäure-äthylester (Bd. X, S. 213) mit konz. Sodalösung (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 205). — Gelbe Körner (aus Äther). Schmilzt gegen 190°. Gibt mit thiophenhaltigem Benzol eine kirschrote Färbung. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entweicht ein mit bläulicher Farbe brennbares Gas. — Natriumsalz. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{18}H_{14}O_7N_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$. Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 173—175°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Eisessig (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 206).

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

2. *Azoxyderivat der Terephthalaldehydsäure* $C_8H_6O_3$ = OHC · C_6H_4 · CO_2H (Bd. X, S. 671).

5.5′-Diformyl-azoxybenzol-dicarbonsäure-(2.2′), Azoxyterephthalaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintröpfeln einer konzentrierten wäßrigen Cyankaliumlösung in ein eiskaltes Gemisch von 1 Tl. Nitroterephthalaldehyd (Bd. VII, S. 677) und 10 Tln. Wasser; sowie Lösung erfolgt ist, gießt man rasch in kalte verdünnte Schwefelsäure, löst den erhaltenen Niederschlag nach dem Trocknen in Äther, versetzt die Lösung mit dem gleichen Volum Petroläther und engt die filtrierte Lösung ein (HOMOLKA, LÖW, *B.* **19**, 1090). — Fast farblose Nadeln (aus Äther + Ligroin). Bräunt sich bei 240° und zersetzt sich vollständig bei 280°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Wird in verdünnter alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Azoxyterephthalsäure (S. 650) oxydiert.

$$ON_2\left[C_6H_3(CO_2H)(CHO)\right]_2$$

G. Azoxyderivate der Sulfonsäuren.

1. Azoxyderivate der Monosulfonsäuren.

a) Azoxyderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$.

1. **Azoxyderivate der Benzolsulfonsäure** $C_6H_6O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 26).

Azoxybenzol-disulfonsäure-(3.3′) $C_{12}H_{10}O_7N_2S_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot SO_3H)_2$. *B.* Man kocht 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit alkoh. Kalilauge im Wasserbade unter 400 mm Überdruck (BRUNNEMANN, *A.* **202**, 340; vgl. LIMPRICHT, *B.* **11**, 1045). — Gelbe Nadeln. F: 125°; zersetzt sich bei höherer Temperatur (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B.; LI., *B.* **11**, 1045). — *Wird durch Erwärmen mit trocknem Brom, wäßriger* salpetriger Säure oder Schwefeldioxyd nicht verändert (B.). Natriumamalgam oder Schwefelammonium reduzieren zu Azobenzol-disulfonsäure-(3.3′) (S. 268) (B., *A.* **202**, 344), saure Zinnchlorürlösung zu Benzidin-disulfonsäure-(2.2′) (Bd. XIV, S. 794) (B., *A.* **202**, 344; vgl. SCHULTZ, *A.* **207**, 314; LI., *B.* **23**, 1053; *A.* **261**, 310). — Salze: B., *A.* **202**, 342. — $(NH_4)_2C_{12}H_8O_7N_2S_2 + 2H_2O$. Bräunliche Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $K_2C_{12}H_8O_7N_2S_2 + 4H_2O$. Gelbe oder orangefarbige Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. — $CaC_{12}H_8O_7N_2S_2 + 3^1/_2 H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_{12}H_8O_7N_2S_2 + H_2O$. Gelbrote Prismen. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 21° 0,842 g wasserfreies Salz. Unlöslich in Alkohol. — $PbC_{12}H_8O_7N_2S_2 + H_2O$. Gelbe Nadeln. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 20° 2,5188 g wasserfreies Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol.

Dichlorid $C_{12}H_8O_5N_2Cl_2S_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot SO_2Cl)_2$. *B.* Durch Erwärmen des Kaliumsalzes der Azoxybenzol-disulfonsäure-(3.3′) mit Phosphorpentachlorid (BRUNNEMANN, *A.* **202**, 343). — Gelbrote Säulen (aus Toluol). F: 138°. Leicht löslich in Benzol und Äther.

Diamid $C_{12}H_{12}O_5N_4S_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus dem entsprechenden Dichlorid (s. o.) durch Behandeln mit konz. Ammoniak (BR., *A.* **202**, 343). — Gelbe Prismen. F: 273°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol.

Azoxybenzol-disulfonsäure-(4.4′)-diäthylester $C_{16}H_{18}O_7N_2S_2 = ON_2(C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man verestert 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 71) durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz und reduziert den Äthylester mit Zinkstaub (VORLÄNDER, *B.* **40**, 1418). — Bildet aus unterkühlter Schmelze zwei krystallinisch-feste Formen, von denen die erste labil ist.

2. **Azoxyderivat der o- oder der m-Toluolsulfonsäure** $C_7H_8O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 83 bezw. 94).

4.4′-Dimethyl-azoxybenzol-sulfonsäure-(2 oder 3), p.p′-Azoxytoluol-eso-sulfonsäure $C_{14}H_{14}O_4N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (N_2O) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$. *B.* Durch Eintragen von 1 Tl. p.p′-Azoxytoluol (S. 630) in 3 Tle. krystallisierte Pyroschwefelsäure (JANOVSKY, REIMANN, *B.* **22**, 44). — Braunrote metallglänzende amorphe Masse. — $BaC_{14}H_{12}O_4N_2S$. Schwer löslich.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

b) Azoxyderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-12}O_3S$.

[1.1'-Azoxynaphthalin]-disulfonsäure-(5.5') $C_{20}H_{14}O_7N_2S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $1^1/_2$-stdg. Kochen von 37 g 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) mit einer Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 95%igem Alkohol (ALÉN, *Öf. Sv.* **1885**, No. 5, S. 15; *Bl.* [2] **45**, 184). Man erwärmt eine Lösung von 1 Tl. Natriumsalz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) und 0,4—0,5 Tln. Traubenzucker in 6 Tln. Wasser mit 2 Tln. 33%iger Natronlauge zunächst auf 40—50°, später auf 60° und krystallisiert das sich abscheidende Natriumsalz der [1.1'-Azoxynaphthalin]-disulfonsäure-(5.5') aus Wasser um (WACKER, *A.* **321**, 66). Man suspendiert 1 Tl. Natriumsalz der 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) in 5 Tln. Alkohol, setzt 1 Tl. Phenylhydrazin und 1 Tl. 33%ige Natronlauge hinzu, mäßigt die Reaktion eventuell durch Kühlen, erwärmt nach beendigter Gasentwicklung noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, kühlt, saugt ab und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um (W.). Die freie Säure erhält man durch Zersetzung des Bariumsalzes mit Schwefelsäure (AL.). — Leicht lösliche Nädelchen (aus Wasser). Die wäßr. Lösung ist orange bis braun (AL.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blauviolette Lösung (AL.). — Lagert sich unter dem Einfluß des Sonnenlichts oder von konz. Schwefelsäure um, jedoch sind in den beiden Fällen die Umlagerungsprodukte nicht identisch; das durch Schwefelsäure erzeugte Umlagerungsprodukt ist eine x-Oxy-[1.1'-azonaphthalin]-disulfonsäure-(5.5') (S. 301) (W.). — $Na_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 2H_2O$. Schwach gelblich gefärbte Prismen oder Blättchen. Enthält bei 100° noch $^1/_2$ H_2O (AL.). Verliert das Krystallwasser bei 110—120° (W.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (AL.). — $K_2C_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + H_2O$. Tafeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Verliert das Krystallwasser erst bei 170° (AL.). — $CaC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Schuppen (AL.). — $BaC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver (AL.). — $PbC_{20}H_{12}O_7N_2S_2 + 2(?)H_2O$. Schwer lösliche Tafeln (AL.).

$$ON_2\left[\cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H\right]_2$$

2. Azoxyderivat einer Disulfonsäure.

[1.1'-Azoxynaphthalin]-tetrasulfonsäure-(3.8.3'.8') $C_{20}H_{14}O_{13}N_2S_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man mischt eine Lösung von 1 Tl. Natriumsalz der 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 214) in 4 Tln. Wasser mit 5 Tln. 33%iger Kalilauge, setzt 0,3—0,4 Tle. Traubenzucker, gelöst in wenig Wasser, hinzu und erwärmt langsam auf 50°; sobald sich eine Probe in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe löst, kühlt man ab, filtriert, löst das Salz zur weiteren Reinigung in heißem Wasser und salzt mit konz. Kalilauge aus (WACKER, *A.* **321**, 69). — $K_4C_{20}H_{10}O_{13}N_2S_4$. Orangerotes Pulver (bei 110° getrocknet). Löslich in Wasser mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe.

$$ON_2\left[C_{10}H_5(SO_3H)_2\right]_2$$

H. Azoxyderivate der Amine, Amino-azoxy-Verbindungen.

1. Azoxyderivate der Monoamine.

a) Azoxyderivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Azoxyderivate des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = C_6H_5 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 59).

2.2'-Diamino-azoxybenzol, o.o'-Azoxyanilin $C_{12}H_{12}ON_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen des o.o'-Azoxyacetanilids (s. u.) mit mäßig konzentrierter alkoholischer Salzsäure (BRAND, STOHR, *B.* **39**, 4066). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. — $C_{12}H_{12}ON_4 + 2HCl$. Graugelbe Blättchen. Schmilzt unscharf bei 220° unter Zersetzung.

2.2'-Bis-acetamino-azoxybenzol, o.o'-Azoxyacetanilid $C_{16}H_{16}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2-Nitro-acetanilid (Bd. XII,

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

S. 691) neben anderen Produkten (BR., ST., *B.* **39**, 4062). Man versetzt eine alkoh. Lösung von 2-Nitroso-acetanilid [Benzochinon-(1.2)-acetimid-oxim, Bd. VII, S. 600] mit einer Lösung von 2-Hydroxylamino-acetanilid (Bd. XV, S. 64) bei Gegenwart von Natronlauge (BR., ST., *B.* **39**, 4066). — Braunorangegelbe tafelförmige Blättchen, bisweilen Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

2.2'-Bis-benzamino-azoxybenzol $C_{26}H_{20}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von Benzoesäure-[2-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 692) in alkoh. Lösung mit Zinkpulver und Ammoniak bei Gegenwart von Platinchlorid (MIXTER, *Am.* **6**, 26). Aus o.o'-Azoxyanilin in Pyridin durch Benzoylierung (BRAND, STOHR, *B.* **39**, 4066). — Hellgelb. F: 193° (B., ST.), 195° (M.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heißem Alkohol (M.).

3.3'-Diamino-azoxybenzol, m.m'-Azoxyanilin $C_{12}H_{12}ON_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH_2)_2$. *B.* Entsteht neben m.m'-Azoanilin (S. 305) durch allmähliches Eingießen einer alkal. Zinnoxydullösung (aus 40 g krystallisiertem Zinnchlorür, gelöst in 100 ccm Wasser, und 40 g NaOH, gelöst in 300 ccm Wasser) in die kochende Lösung von 15 g 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) in 1 l Wasser (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 7; vgl. auch GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* **56**, 413). Durch 2-stündiges Kochen einer filtrierten Lösung von 50 g 3-Nitro-anilin in 1 l siedendem Wasser mit 50 g Zinkstaub und 300 ccm Natronlauge (38° Bé); man laugt den Niederschlag mit siedendem Alkohol aus (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2934; BUCHNER, *J. pr.* [2] **80**, 366; POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44045; *Frdl.* **2**, 436). Durch Reduktion von 3-Nitro-anilin in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (HAARHAUS, *A.* **135**, 164; NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2934). Wird nahezu rein erhalten, wenn man 3-Nitro-anilin mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert und das entstandene (nicht näher beschriebene) Hydroxylamino-anilin mit Natronlauge längere Zeit stehen läßt (GO., ECK., *Ph. Ch.* **56**, 413). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), goldgelbe Schuppen (aus Toluol). F: 146—148° (M., A.), 150° (N., F.; BU.). Löslich in den üblichen organischen Mitteln mit orangegelber Farbe (M., A.), schwer löslich in Wasser (HAAR.). — Läßt sich durch Diazotieren in salzsaurer Lösung, Überführen der Tetrazoverbindung in das Perbromid und Umsetzen des letzteren mit Ammoniak in 3.3'-Diazido-azoxybenzol (S. 629) überführen (M., A., *Soc.* **69**, 9). Einw. von Ammoniak auf die Tetrazoverbindung aus m.m'-Azoxyanilin: BUCHNER, *J. pr.* [2] **80**, 366. Die Tetrazoverbindung läßt sich durch Kupplung mit Naphtholsulfonsäuren oder anderen Azofarbstoffkomponenten in Disazofarbstoffe überführen (Po., Ro., D. R. P. 44045, 51363, 54529; *Frdl.* **2**, 436, 439, 440); letztere können durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Oxytrisazofarbstoffe umgelagert werden (Ro., D. R. P. 63567; *Frdl.* **3**, 732). Über Disazofarbstoffe, die sich vom m.m'-Azoxyanilin ableiten, vgl. auch: Soc. St. Denis, D. R. P. 56456, 58160; *Frdl.* **2**, 441; **3**, 728; CASSELLA & Co., D. R. P. 211029, 213278; *C.* **1909** II, 157, 1100. m.m'-Azoxyanilin liefert beim Erhitzen seines Hydrochlorids mit 3 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin oder Homologen desselben wasserlösliche Induline (CASSELLA & Co., D. R. P. 50820; *Frdl.* **2**, 193). — $C_{12}N_{12}ON_4 + 2HCl$. Fast weißes Krystallpulver. Unlöslich in Salzsäure (M., A.). — $C_{12}H_{12}ON_4 + 2HBr$. Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (N., F.).

3.3'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol, m.m'-Azoxydimethylanilin $C_{16}H_{20}ON_4 = ON_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von 20 g N.N-Dimethyl-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 701) mit einer Lösung von 4 g Natrium in 50 g Methylalkohol auf 100° und schließlich auf 125° (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2932). Beim Erhitzen von m.m'-Azoxyanilinhydrobromid mit Methylalkohol im Einschlußrohr auf 100° (N., F., *B.* **30**, 2934). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol, Benzol oder Ligroin). F: 88—89°. Unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{20}ON_4 + 2HCl$. Weiße Nädelchen. Leicht löslich selbst in absol. Alkohol. — $C_{16}H_{20}ON_4 + 2H_2SO_4$. Farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol. — Oxalat $C_{16}H_{20}ON_4 + 2C_2H_2O_4$. Blaßgelbe Nädelchen. Leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{20}ON_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Rote Pyramiden. — $C_{16}H_{20}ON_4 + 4HCN + Fe(CN)_2$. Blaßgelbe Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{20}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Bis-jodmethylat $C_{18}H_{26}ON_4I_2 = ON_2[C_6H_4\cdot NI(CH_3)_3]_2$. *B.* Bei 4-stündigem Erhitzen von 2 g m.m'-Azoxyanilin mit 6 g Methyljodid, 1 g Soda und 20 g Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (NOELTING, FOURNEAUX, *B.* **30**, 2935). Aus m.m'-Azoxydimethylanilin und Methyljodid im geschlossenen Rohr (N., F.). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, Benzol, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser.

3.3'-Bis-acetamino-azoxybenzol, m.m'-Azoxyacetanilid $C_{16}H_{16}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von m.m'-Azoxyanilin mit Essigsäureanhydrid in Eisessig (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 8). — Ockerfarbenes Pulver (aus Eisessig). F: 254°. Schwer löslich in Eisessig.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

3.3'-Bis-benzamino-azoxybenzol $C_{26}H_{20}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 20 g Benzoesäure-[3-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 704) in 300 ccm heißem Alkohol mit 200 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol, 300 g pulverisiertem Zink und 1 g Platinchlorid; man läßt 24 Stunden stehen, kocht dann auf, filtriert heiß und wäscht das Abfiltrierte mit Alkohol und dann mit verd. Salzsäure (MIXTER, *Am.* **5**, 5). — Hellgelbes Pulver. Schmilzt gegen 272°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Amino-azoxybenzol[1]) $C_{12}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Entsteht neben 4-Amino-azobenzol, wenn eine siedende Lösung von 1 Tl. 4-Nitro-azoxybenzol (S. 627) in 10 Tln. starkem Alkohol allmählich mit alkoh. Schwefelammonium versetzt wird; die vom Schwefel abgegossene Flüssigkeit wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und die abgeschiedenen Basen mit verd. Alkohol und überschüssiger Salzsäure übergossen und aufgekocht, wobei schwer lösliches salzsaures 4-Amino-azobenzol zurückbleibt; das aus dem Filtrat erhaltene salzsaure 4-Amino-azoxybenzol wird zur Reinigung in möglichst wenig mit Salzsäure angesäuertem heißem Wasser gelöst und die Lösung kurze Zeit mit Zinn geschüttelt (SCHMIDT, *Z.* **1869**, 417). — Blaßgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 138,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Anilin und 4-Amino-azobenzol. Wird von Zinn und Salzsäure in Anilin und p-Phenylendiamin übergeführt. — Die Salze sind meist schwer löslich und werden durch Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt. — $C_{12}H_{11}ON_3 + HCl$. Farblose Blättchen.

4.4'-Diamino-azoxybenzol, p.p'-Azoxyanilin $C_{12}H_{12}ON_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Kochen von p.p'-Azoxyacetanilid (S. 655) mit alkoh. Kali (MIXTER, *Am.* **5**, 3; vgl. auch SONNEBORN, *Z. El. Ch.* **6**, 509). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 182—184° (MI.), 185° (Soc. St. Denis, D. R. P. 57167; *Frdl.* **2**, 194, 562), 190° (So.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol mit roter Farbe (MI.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) reduziert (MI.). p.p'-Azoxyanilin gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure eine Tetrazoverbindung, die durch Kombination mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) oder Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) in alkal. Lösung Disazofarbstoffe liefert (Soc. St. Denis, D. R. P. 54655; *Frdl.* **2**, 441); diese werden durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure in Oxytrisazofarbstoffe umgelagert (ROSENSTIEHL, D. R. P. 63567; *Frdl.* **3**, 732). Über Disazofarbstoffe, die sich vom p.p'-Azoxyanilin ableiten, vgl. auch Soc. St. Denis, D. R. P. 56456, 91507, 98970, 99040; *Frdl.* **2**, 441; **4**, 981; **5**, 601, 602; CASSELLA & Co., D. R. P. 211029, 213278; *C.* **1909** II, 157, 1100. Gibt beim Erhitzen mit Anilin und Anilinhydrochlorid bei 160—180° ein wasserlösliches Indulin (Soc. St. D., D. R. P. 57167; *Frdl.* **2**, 194, 562). — Hydrochlorid. Fast farblose Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und Alkohol; löslich in verd. Salzsäure mit roter Farbe (MI.; So.). — Sulfat. Fast farblose Krystalle (MI.). — $C_{12}H_{12}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$ bei (100°). Rotbraune Nadeln (MI.).

4-Methylamino-4'-dimethylamino-azoxybenzol $C_{15}H_{18}ON_4 = CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben p.p'-Azoxydimethylanilin (s. u.) und anderen Produkten, bei 12-stündigem Stehen von 1 Tl. 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677), gelöst in 15—20 Tln. Benzol, mit ½ Tl. Benzolsulfochlorid; man extrahiert den abfiltrierten Rückstand mit siedendem Benzol, schüttelt alle vom p.p'-Azoxydimethylanilin durch Ausschütteln mit Schwefelsäure (1 : 5) befreiten Benzolauszüge mit Salzsäure (D: 1,125) aus, übersättigt die saure Lösung mit Soda und schüttelt mit Benzol aus; man verdunstet die benzolischen Auszüge und krystallisiert den Rückstand aus siedendem absolutem Alkohol, wobei zunächst eine bei 183° schmelzende Verbindung auskrystallisiert; die alkoh. Mutterlaugen werden abdestilliert; das zurückbleibende 4-Methylamino-4'-dimethylamino-azoxybenzol wird aus Methylalkohol umkrystallisiert (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1482). — Flimmernde, zinnoberrote, metallisch blau reflektierende Nädelchen (aus heißem Methylalkohol). F: 144°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) und N-Methyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 71).

4.4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol, p.p'-Azoxydimethylanilin $C_{16}H_{20}ON_4 = ON_2[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) beim Erhitzen für sich auf 190—195° neben anderen Produkten (EHRLICH, SACHS, *B.* **32**, 2343) oder durch gelindes Erwärmen mit alkoh. Kali (SCHRAUBE, *B.* **8**, 619; E., S., *B.* **32**, 2343, 2344). Entsteht schon unterhalb 0° aus 4-Nitroso-dimethylanilin und Kaliumäthylat in äther. Lösung (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 905). Aus 4-Nitroso-dimethylanilin durch Eintragen von

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird von PASSERINI, *G.* **51** I, 229; *R. A. L.* [5] **30** II, 138; vgl. auch BIGIAVI, *R. A. L.* [6] **5**, 448 diese Verbindung als N-Phenyl-N'-[4-amino-phenyl]-diimid-N-oxyd $C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ formuliert; die isomere Verbindung $C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ schmilzt bei 114°.

Natriumamalgam in die feuchte ätherische Lösung oder durch Schütteln der Lösuug in Ligroin mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] **76**, 300). Beim Erhitzen von 1 Tl. 4-Nitroso-dimethylanilin mit 2 Tln. 40%iger Formaldehydlösung auf dem Wasserbade neben N.N-Dimethyl-N'-formyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) (PINNOW, PISTOR, *B.* **26**, 1313). Entsteht neben 4-Methylamino-4'-dimethylamino-azoxybenzol (S. 654) und anderen Verbindungen aus 4-Nitroso-dimethylanilin durch 12-stündiges Stehen in Benzollösung mit Benzolsulfochlorid (BÖRNSTEIN, *B.* **29**, 1480). Neben N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) beim Eintragen von Phenylhydrazin in eine Suspension von 4-Nitroso-dimethylanilin in absol. Äther (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2611). Durch mehrstündiges Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitroso-dimethylanilin mit 1 Mol.-Gew. Diphenylcarbinol in absol. Alkohol (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2154). Entsteht auch beim anhaltenden Kochen von N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) mit alkoh. Kalilauge (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* **31**, 295). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol) oder braune stahlblau glänzende Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 244,5° (BÖRN.), 243° (PIN., PIS.; E., S.; CU., BO.; HA., LEH.), 241—242° (v. PE., SCH.), 239° (MÖ., KL.), 236° (O. FI., WA.). Schwer löslich in Wasser, Methylalkohol, Äther, Ligroin, leichter in Eisessig, heißem Alkohol und heißem Benzol, leicht in Chloroform (SCHR.; MÖ., KL.). Löslich in verd. Säuren mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (MÖ., KL.). Verbindet sich mit Säuren unter Bildung von in bräunlichgelben Blättchen krystallisierenden Salzen, die durch Wasser völlig in Base und Säure gespalten werden (SCHR.). — Wird durch alkoh. Schwefelammonium oder schweflige Säure nicht verändert (SCHR.). Wird von Zinn und Salzsäure zu N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin reduziert (SCHR.; PIN., PIS.; MÖ., KL.). Läßt sich durch Kochen mit alkoh. Kali und Zinkstaub in 4.4'-Bis-dimethylamino-azobenzol (S. 335) überführen (PIN., PIS.). — $C_{16}H_{20}ON_4 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (SCHR.).

4.4'-Dianilino-azoxybenzol $C_{24}H_{20}ON_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht neben 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) beim Versetzen einer Suspension von 10 g 4-Nitroso-diphenylamin (Chinon-anil-oxim, Bd XII, S. 207) in 90 ccm absol. Äther mit 9 g Phenylhydrazin; man verdunstet nach 2—3 Stunden die äther. Lösung, wäscht den Rückstand mit verd. Salzsäure, löst ihn dann in Äther, verdunstet die äther. Lösung und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2614). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 173°.

4.4'-Bis-acetamino-azoxybenzol, p.p'-Azoxyacetanilid $C_{16}H_{16}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 4-Nitro-acetanilid (Bd. XII, S. 719) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak, pulverisiertem Zink und etwas Platinchloridlösung; man läßt einige Tage stehen, filtriert dann, wäscht das Abfiltrierte mit Alkohol, hierauf mit verd. Salzsäure und krystallisiert es aus heißem Alkohol um (MIXTER, *Am.* **5**, 2). Entsteht neben N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) durch elektrolytische Reduktion von 4-Nitro-acetanilid in dauernd neutraler Lösung (SONNEBORN, *Z. El. Ch.* **6**, 509). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (So.), 275—278° (MI.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (MI.). — Gibt beim Kochen mit konzentriertem alkoholischem Kali p.p'-Azoxyanilin (MI.).

4.4'-Bis-benzamino-azoxybenzol $C_{26}H_{20}O_3N_4 = ON_2(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer heißen alkoholischen Lösung von Benzoesäure-[4-nitro-anilid] mit Zinkpulver und alkoh. Ammoniak bei Gegenwart von Platinchlorid (MIXTER, *Am.* **5**, 284). — Hellgelb. F: 310°. Unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali p.p'-Azoxyanilin.

4.4'-Bis-benzoylanilino-azoxybenzol $C_{38}H_{28}O_3N_4 = ON_2[C_6H_4\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-N-benzoyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 721) bei Abwesenheit fixer Alkalien (ROHDE, *Z. El. Ch.* **7**, 338). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 178°.

4.4'-Bis-äthylnitrosamino-azoxybenzol $C_{16}H_{18}O_3N_6 = ON_2[C_6H_4\cdot N(NO)\cdot C_2H_5]_2$. *B.* Aus Äthyl-[4-nitroso-phenyl]-nitrosamin (Bd. XII, S. 686) in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam (O. FISCHER, *A.* **286**, 158). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. — Gibt bei energischer Reduktion N-Äthyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 75).

1.5-Bis-[4-dimethylamino-benzolazoxy]-2.6-dibrom-4.8-dinitro-anthrachinon $C_{30}H_{22}O_8N_8Br_2$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus dem Ammoniumsalz des 2.6-Dibrom-

NO_2 ; CO ; Br ; $(N_2O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$
$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot(N_2O)$— ; Br ; CO ; NO_2

4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinons (S. 680) durch allmähliches Erhitzen mit 10 Tln. Dimethylanilin zum Sieden (SCHOLL, KRIEGER, *B.* **37**, 4691). — Schwarzblaue mikrokrystal-

linische Kugeln (aus Chinolin). Zersetzt sich oberhalb 200°, sowie beim Kochen mit Nitrobenzol in Dimethylanilin und 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 211).

2. Azoxyderivate der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Azoxyderivate des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 772).

3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch allmähliches Eintragen von Natriumamalgam in eine kaltgehaltene konzentrierte alkoholische Lösung von 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844) unter zeitweiligem Zusatz von Essigsäure (GRAEFF, *A.* **229**, 344; LIMPRICHT, *B.* **18**, 1404). Aus 4-Nitro-2-amino-toluol durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44045; *Frdl.* **2**, 436) oder mit Zinnoxydulnatron (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1015). — Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168° (GRAEFF; LI.; GREEN, LAW.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (GRAEFF; LI.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1912,5° Cal., bei konstantem Volumen 1911,7 Cal. (LEMOULT, *A. ch.* [8] **14**, 189). — Wandelt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100—110° in das isomere 6(?)-Oxy-3.3'-diamino-4.4'-dimethyl-azobenzol (S. 402) um (GRAEFF; LI.). Durch Eintragen von Natriumamalgam in die nicht zu konzentrierte alkoh. Lösung wird 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azobenzol (S. 343) neben 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 653) gebildet (GRAEFF, *A.* **229**, 350; LI., *B.* **18**, 1406); durch Reduktion in siedender alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Zinnoxydulnatron entsteht 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azobenzol (GREEN, LAW.). — Über Azofarbstoffe, die sich vom 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol ableiten, vgl. Po., R., D. R. P. 44045, 44554, 51363, 54529; *Frdl.* **2**, 436, 437, 439, 440. — Salze: GRAEFF. $C_{14}H_{16}ON_4 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in starkem Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{16}ON_4 + 2HBr$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in verd. Alkohol, löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{14}H_{16}ON_4 + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. — Nitrat. Tafeln. Löslich in Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol oder Äther gefällt. — $C_{14}H_{16}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

$ON_2[\cdot C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3]_2$

3.3'-Bis-acetamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol $C_{18}H_{20}O_3N_4 = ON_2[C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Eintragen von Essigsäureanhydrid in eine siedende essigsaure Lösung von 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-azoxybenzol (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1016). — Weiße Nadeln. F: 290°. Mäßig löslich in heißer Essigsäure, sehr wenig in Alkohol.

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus den entsprechenden Diazoverbindungen $ON_2[C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot R]_2$ durch reduzierende Spaltung mit Sulfiten in alkal. Lösung (ROSENSTIEHL, SUAIS, *C. r.* **134**, 554). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. Löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther und Chloroform.

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2]_2$

3.3'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 848) durch Reduktion in siedender wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Zinnoxydulnatron (GREEN, LAWSON, *Soc.* **59**, 1016). — Strohgelbe Tafeln (aus Toluol). F: 149°. Leicht löslich in Toluol, Essigsäure und Alkohol, schwer in Wasser. — Läßt sich durch Kochen in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge wäßrig-alkoholischer Zinnoxydulnatronlösung in 3.3'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol (S. 347) überführen. — Hydrochlorid. Weiße Tafeln.

$ON_2[\cdot C_6H_3(H_3C)(NH_2)]_2$

3.3'-Bis-acetamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{18}H_{20}O_3N_4 = ON_2[C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Hinzufügen von Essigsäureanhydrid zu einer siedenden alkoholischen Lösung von 3.3'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol (GR., L., *Soc.* **59**, 1016). — Weiße Nadeln. F: 307°. Fast unlöslich in den üblichen organischen Mitteln.

2. ***Azoxyderivate des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 880).

5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{14}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) durch ganz allmähliches Versetzen der konzentrierten absolut-alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam (BUCKNEY, *B.* **11**, 1452) oder durch Reduktion mit

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3)(NH_2)]_2$

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

Zinkstaub und Alkali (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44554; *Frdl.* 2, 438). Entsteht durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-4-amino-toluol in schwach alkalischer Lösung neben 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol (S. 350), von dem es durch Krystallisation der Hydrochloride getrennt wird (ELBS, SCHWARZ, *J. pr.* [2] **63**, 563). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 148° (BU.), 148—148,5° (E., SCH.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Aceton und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther (E., SCH.; BU.). Bildet mit 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol (S. 350) Mischkrystalle (E., SCH.). — Lagert sich beim kurzen Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100—105° in 4-Oxy-5.5'-diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol (S. 402) um (E., SCH.). Geht durch weitere Reduktion in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam in 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azobenzol und 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 656) über (BU.). — Über Azofarbstoffe, die sich vom 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol ableiten, vgl. POI., RO., D. R. P. 44554, 51363, 54529; *Frdl.* 2, 437, 439, 440. — $C_{14}H_{16}ON_4 + 2HCl$. Blaßgelbe Blättchen (aus Wasser durch konz. Salzsäure), braune Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure) (E., SCH.; BU.). 100 ccm Salzsäure (D: 1,045) lösen bei 20° 0,264 g, bei 100° 2,502 g (E., SCH.). — $C_{14}H_{16}ON_4 + H_2SO_4$. Gelblichweiße Nadeln (aus Wasser). — $C_{14}H_{16}ON_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Äther und Alkohol.

5.5'-Bis-acetamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{18}H_{20}O_3N_4 = ON_2[C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3]_2$. *B.* Man löst 5.5'-Diamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol bei 50—60° in Eisessig und tropft die berechnete Menge Essigsäureanhydrid hinzu (E., SCH., *J. pr.* [2] **63**, 564). — Gelbe lichtbrechende Krystallkörner. F: 280—281° (Zers.). Wenig oder unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. Schwer verseifbar.

5.5'-Bis-benzamino-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{28}H_{24}O_3N_4 = ON_2[C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-4-benzamino-toluol (Bd. XII, S. 998) mit Zink und Ammoniak (MIXTER, *Am.* 5, 284). — Hellgelb. F: 290°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

6.6'-Bis-acetamino-3.3'-dimethyl-azoxybenzol $C_{18}H_{20}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 3-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1002) in überschüssiges eisgekühltes Schwefelammonium (BANKIEWICZ, *B.* **22**, 1396). — Goldgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 196°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren.

$ON_2[C_6H_3(CH_3)(NH\cdot CO\cdot CH_3)]_2$ (Formel: CH3; NH·CO·CH3)

3. **Azoxyderivat des 4-Amino-1.3-dimethyl-benzols (asymm. m-Xylidins)** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1111).

5.5'-Diamino-2.4.2'.4'-tetramethyl-azoxybenzol $C_{16}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-4-amino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali (POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 44554; *Frdl.* 2, 438). — Über Azofarbstoffe, die sich von 5.5'-Diamino-2.4.2'.4'-tetramethyl-azoxybenzol ableiten, vgl. POI., RO.

(Formel: $ON_2[\cdot C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)]_2$; CH3, CH3, NH2)

b) Azoxyderivat eines Monoamins $C_nH_{2n-11}N$.

2.2'-Diamino-[1.1'-azoxynaphthalin] $C_{20}H_{16}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von 2 g 1-Nitroso-naphthylamin-(2) [Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1), Bd. VII, S. 717] mit 1,5 g Phenylhydrazin und einem geringen Überschuß von Essigsäure (HARDEN, *A.* **255**, 160). — Rote Nädelchen (aus Alkohol + Wasser). F: 121—122°. Leicht löslich in konz. Salzsäure.

(Formel: $ON_2[C_{10}H_6(NH_2)]_2$; NH2)

2. Azoxyderivat eines Diamins.

3.3'-Bis-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-azoxybenzol, m-Azoxyleukomalachitgrün $C_{46}H_{50}ON_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt m.m'-Azoxybenzaldehyd (S. 641) mit Dimethylanilin unter Zusatz von Schwefelsäure

$ON_2\{C_6H_4\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2\}_2$

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

auf 120°, bis eine Probe des Reaktionsproduktes sich in verd. Säuren klar löst (HUMAN, WEIL, *B.* **36**, 3472). — Braungelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 176°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Wird von Bleidioxyd zu einem Farbstoff oxydiert, dessen Nuance gelber und stumpfer ist als die des Malachitgrüns.

J. Azoxyderivat eines Oxy-amins.

4.4'-Diäthoxy-2.2'-dianilino-azoxybenzol $C_{28}H_{28}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Nitro-3-anilino-phenol (Bd. XIII, S. 421) und 4-Nitro-3-anilino-phenol-äthyläther (Bd. XIII, S. 422) beim 6-stdg. Erhitzen von 3 g 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 731) mit einer Lösung von 1 g Natrium in 30 ccm Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (JACOBSON, FERTSCH, FISCHER, *B.* **26**, 684). — Goldgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol.

$ON_2[\cdot C_6H_3(NH\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot C_2H_5]_2$

K. Azoxyderivat einer Amino-carbonsäure.

6.6'-Dinitro-2.2'-diamino-azoxybenzol-dicarbonsäure-(4.4') $C_{14}H_{10}O_9N_6$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 7-Nitro-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902).

$ON_2[\cdot C_6H_2(NH_2)(NO_2)\cdot CO_2H]_2$

L. Verbindungen, die zugleich Azoxy- und Azo-Verbindungen sind.

3.3'-Bis-[2-oxy-naphthalin-(1)-azo]-azoxybenzol, Azoxybenzol-3.3'-bis-[⟨azo 1⟩-naphthol-(2)] $C_{32}H_{22}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3.3'-Diamino-azoxybenzol und β-Naphthol bei Gegenwart von Ammoniak (MELDOLA, ANDREWS, *Soc.* **69**, 9). — Dunkelrote Nädelchen (aus Anilin). F: 244—245°.

$ON_2[\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_{10}H_6\cdot OH]_2$

4.4'-Bis-benzolazo-azoxybenzol $C_{24}H_{18}ON_6 = ON_2[\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Aus p-Chinon-oxim-benzoylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 252) beim Erwärmen der alkal. Lösung (BORSCHE, *A.* **343**, 200). Aus 4-Nitro-azobenzol (S. 54) durch Kochen mit Natriummethylat (B.). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 218°.

4.4'-Bis-[2-nitro-benzolazo]-azoxybenzol $C_{24}H_{16}O_5N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus p-Chinon-oxim-[2-nitro-phenylhydrazon] (2'-Nitro-4-hydroxylamino-azobenzol, S. 413) beim Kochen in eisessigsaurer oder alkoholischer Lösung unter Luftzutritt (BORSCHE, *A.* **357**, 184). — Dunkelgelbe Nädelchen. Schmilzt nach vorhergehender Dunkelfärbung bei 258° unter Zersetzung. Unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

$ON_2[\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2]_2$

Azoxybenzol-4.4'-bis-azoameisensäureanilid $C_{26}H_{20}O_3N_8 = ON_2[\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Stehen von Chinon-oxim-phenylsemicarbazon (Bd. XII, S. 380) in alkal. Lösung an der Luft, schneller bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd (BORSCHE, *A.* **343**, 195). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 229—230° (Zers.).

4.4'-Bis-benzolazo-2.2'-dimethyl-azoxybenzol $C_{26}H_{22}ON_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Toluchinon-oximbenzoat-(1)-benzoylphenylhydrazon-(4) vom Schmelzpunkt 190° (Bd. XV, S. 253) beim Erwärmen mit alkoh. Kali (BORSCHE, *A.* **343**, 205). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 158°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig.

$ON_2[\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5]_2$

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

4.4'-Bis-benzolazo-2.2'-dimethyl-5.5'-diisopropyl-azoxybenzol $C_{32}H_{34}ON_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Thymochinon-oximbenzoat-(1)-benzoylphenylhydrazon-(4) (Bd. XV, S. 253) beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (BORSCHE, *A.* **343**, 206). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 147°.

$ON_2[C_6H_2(CH_3)(CH(CH_3)_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5]_2$

5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzol $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Es existieren zwei verschiedene 5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzole, eins vom Schmelzpunkt 145—145,5° und eins vom Schmelzpunkt 124—124,5°.

$C_6H_5\cdot(N_2O)\cdot C_6H_3(OH)\cdot N:N\cdot C_6H_5$

a) 5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzol vom Schmelzpunkt 145—145,5°. *B.* Durch Kupplung des bei 75,5—76° schmelzenden 2-Oxy-azoxybenzols (S. 634) mit Benzoldiazoniumacetat (BAMBERGER, *B.* **35**, 1619). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 145—145,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Ligroin und heißem Benzol; löslich in Ätzalkalien mit bordeauxroter Farbe.

b) 5-Benzolazo-2-oxy-azoxybenzol vom Schmelzpunkt 124—124,5°. *B.* Aus dem bei 108—108,5° schmelzenden 2-Oxy-azoxybenzol (S. 635) durch Kupplung mit Benzoldiazoniumacetat (B., *B.* **35**, 1621). — Orangefarbene Nadeln (aus Ligroin). F: 124—124,5°. Schwer löslich in Alkohol und Ligroin. Löslich in Natronlauge mit hellorangeroter Farbe, jedoch schwerer als die höherschmelzende Form.

Systematische Ableitung der Azoxy-Verbindungen s. Bd. I, S. 10—11, § 12a.

XV. Nitramine und Nitrosohydroxylamine (Isonitramine).

(Verbindungen vom Typus $R \cdot N_2O_2H$.)

Literatur: BACKER, Die Nitramine (AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XVIII [Stuttgart 1912], S. 359).

In diesem Abschnitt des Handbuches werden zwei Klassen von Verbindungen $R \cdot N_2O_2H$ (R = isocycl. Radikal wie Menthyl, Phenyl, Benzyl usw.) behandelt, die Nitramine und die Nitrosohydroxylamine. (Für die letztere Verbindungsklasse ist in der Literatur auch die Bezeichnung Isonitramine vielfach gebraucht worden). Sowohl die Nitramine als auch die Nitrosohydroxylamine zeigen tautomeres Verhalten; erstere im Sinne der desmotropen Formeln 1a und 1b, letztere im Sinne von 2a und 2b.

1a) $R \cdot NH \cdot NO_2$ (Nitramine) 1b) $R \cdot N:N(:O) \cdot OH$ (aci-Nitramine)[1]

2a) $R \cdot N(OH) \cdot NO$ (Nitrosohydroxylamine) 2b) $R \cdot N(:O):N \cdot OH$ (Isonitrosohydroxylamine)[2].

Die Formel mit ringförmiger N_2O-Gruppe $R \cdot N \underset{O}{\frown} N \cdot OH$, die gelegentlich für die Nitramine (vgl. HANTZSCH, *B.* 27, 1730), gelegentlich für die Nitrosohydroxylamine (vgl. BAMBERGER, EKECRANTZ, *B.* **29**, 2413; BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3572) in Erwägung gezogen worden ist, kommt nach den Untersuchungen von ANGELI, *G.* **46** II [1916], 67 für keine der beiden Klassen in Betracht. Vgl. auch die Angaben über die Konstitution der Azoxyverbindungen auf S. 620.

Literatur zur Konstitution der Nitramine und Nitrosohydroxylamine sowie ihrer Salze und Äther: BAMBERGER, LANDSTEINER, *B.* **26**, 494; BAMBERGER, *B.* **27**, 359, 2601; ANGELI, *B.* **29**, 1885; BAM., EKECRANTZ, *B.* **29**, 2413; HANTZSCH, *B.* **31**, 177; BRÜHL, *Ph. Ch.* **25**, 626; **26**, 58, 65; HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 258, 266; AN., CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **14** II, 657; H., *B.* **40**, 3804; BAM., LUBLIN, *B.* **42**, 1680 Anm. 1; BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3571; AN., *G.* **46** II [1916], 67; BAM., *B.* **53** [1920], 2312; AN. *B.* **59** [1926], 1401; *G.* **60** [1930], 354; HANTZSCH, STRASSER, *B.* **64** [1931], 656; AN., JOLLES, *G.* **61** [1931], 399.

Verbindungen, in denen der labile Wasserstoff der N_2O_2H-Gruppe ersetzt ist und die sicher auf die Formeln 1a oder 2a bezogen werden können, sind unter den Abkömmlingen der Amine $R \cdot NH_2$ bezw. der Hydroxylamine $R \cdot NH \cdot OH$ eingeordnet, also:

Verbindungen der sicheren Struktur $R \cdot N(R') \cdot NO_2$ als Salpetersäure-Derivate der Amine,

Verbindungen der sicheren Struktur $R \cdot N(O \cdot R') \cdot NO$ als Salpetrigsäure-Derivate der Hydroxylamine.

Verbindungen, welche zwei Gruppen N_2O_2H in geminaler Bindung enthalten, $(R)(R')C(N_2O_2H)_2$, sind gemäß den Leitsätzen für die systematische Anordnung, Bd. I, S. 7—8, als funktionelle Derivate der Oxo-Verbindungen $(R)(R')CO$ eingeordnet, z. B. Benzal-bis-nitrosohydroxylamin (Benzaldiisonitramin) in Bd. VII, S. 232.

[1]) Zu dieser Bezeichnung vgl. HANTZSCH, *B.* **38**, 1000.

[2]) Zu dieser Bezeichnung vgl. BAMBERGER, *B.* **31**, 577.

A. Verbindungen, die einmal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2N_2$.

1. *4^1-[Nitrosohydroxylamino]-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3), 8-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthen-(3), [p-Menthen-(3)-yl-(8)]-nitrosohydroxylamin* $C_{10}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(:O):N \cdot OH$.

1-Brom-4^1-[nitrosohydroxylamino]-1-methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(3) (?), 1-Brom-8-[nitrosohydroxylamino]-p-menthen-(3)(?), [1-Brom-p-menthen-(3)-yl-(8)]-nitrosohydroxylamin (?) $C_{10}H_{17}O_2N_2Br = CH_3 \cdot BrC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(OH) \cdot NO$ (?) bezw. $CH_3 \cdot BrC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(:O):N \cdot OH$ (?). *B.* Aus 1-Brom-8-hydroxylamino-p-menthen-(3)(?) $CH_3 \cdot BrC<\frac{CH_2 \cdot CH_2}{CH_2 \cdot CH}>C \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot OH$ (?) (Bd. XV, S. 2), gelöst in verd. Schwefelsäure, und Natriumnitritlösung (BAEYER, BLAU, *B.* **28**, 2295). — Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138—139°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Äther. Unlöslich in Kalilauge in der Kälte; in der Wärme erfolgt Zersetzung.

2. *3-[Nitrosohydroxylamino]-1-methyl-4-methoäthenyl-cyclohexan (?), 3-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthen-(8(9)) (?), [p-Menthen-(8(9))-yl-(3)]-nitrosohydroxylamin (?)* $C_{10}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2 \cdot CH[N(OH) \cdot NO]}>CH \cdot C<\frac{CH_2}{CH_3}$ (?) bezw. $CH_3 \cdot HC<\frac{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2 \cdot CH[N(:O):N \cdot OH]}>CH \cdot C<\frac{CH_2}{CH_3}$ (?). *B.* Aus oxalsaurem 3-Hydroxylamino-p-menthen-(8(9)) (?) (Bd. XV, S. 2) und Natriumnitrit in wäßr. Lösung (MAHLA, *B.* **36**, 486). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt explosionsartig. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Entwicklung von N_2O ein p-Menthadien (Bd. V, S. 140) neben einem p-Menthanol (Bd. VI, S. 44).

2. Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2N_2$.

1. Verbindungen $C_6H_6O_2N_2$.

1. ***Nitraminobenzol, Phenylnitramin, Diazobenzolsäure*** $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. Zur Konstitution des Phenylnitramins, seiner Salze und Äther vgl. die auf S. 660 angeführte Literatur.

Bildung. Entsteht als Hauptprodukt neben anderen Produkten beim Eintragen von Stickstoffpentoxyd in eine auf —20° gekühlte Lösung von überschüssigem Anilin in Äther (BAMBERGER, *B.* **27**, 584). Beim Lösen von Natriumdraht in einer absolut-ätherischen Lösung von Anilin und Äthylnitrat (ANGELI, MARAGLIANO, *R. A. L.* [5] **14** II, 130; vgl. BAMBERGER, *B.* **53** [1920], 2321). In geringer Menge durch Einw. von Acetanhydrid auf Anilinnitrat unter Eiskühlung (BAM., HOFF, *B.* **28**, 401; HOFF, *A.* **311**, 102). Wird als Hauptprodukt gebildet, neben geringen Mengen Nitrosobenzol (vgl. BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3570) und anderen Produkten, durch Einfließenlassen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (S. 428) in eine alkal. Lösung von 2 Mol.-Gew. Ferricyankalium bei 0° (BAM., STORCH, *B.* **26**, 472, 477; BAM., *B.* **27**, 363; Höchster Farbw., D. R. P. 70813; *Frdl.* **3**, 995; vgl. HINSBERG, *B.* **25**, 1092 Anm. 5), durch Behandlung der Benzoldiazoniumchloridlösung mit überschüssiger Kalilauge unter Kühlung und Oxydation der so erhaltenen Lösung von Kalium-benzol-normaldiazotat (S. 433) mit Kaliumpermanganat (BAM., LANDSTEINER, *B.* **26**, 482, 485) oder neben geringen Mengen Phenylnitrosohydroxylamin und anderen Produkten, durch Oxydation der alkal., —6° kalten Lösung von Natrium-benzol-normaldiazotat mit Wasser-

stoffsuperoxyd (BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3572, 3574). Als Hauptprodukt, neben geringen Mengen Phenylnitrosohydroxylamin (BAM., *B.* **27**, 1554; **42**, 3568), Nitrosobenzol und anderen Produkten beim Eintragen von Benzoldiazoniumperbromid (S. 431) in eiskalte Natronlauge (BAM., *B.* **27**, 1275, 1277; Höchster Farbw., D. R. P. 77264; *Frdl.* **4**, 1332). Als Hauptprodukt, neben geringen Mengen Nitrosobenzol und anderen Produkten, beim Eintragen von Kalium-benzol-isodiazotat (S. 434) in eine alkal. Ferricyankaliumlösung (BAM., *B.* **27**, 915; Hö. F., D. R. P. 77397; *Frdl.* **4**, 1333).

Darst. Man trägt 5 g Kalium-benzol-isodiazotat in eine Lösung von 24 g Ferricyankalium und 4 g Kaliumhydroxyd in 200 g Wasser ein, schüttelt nach 24 Stunden mit Äther aus (BAM., *B.* **27**, 915) und neutralisiert die filtrierte alkalische Lösung genau mit verd. Schwefelsäure, schüttelt die neutrale Lösung mit Äther und entzieht der äther. Lösung das Phenylnitramin durch Schütteln mit Ammoniak; zur Reinigung stellt man das Bariumsalz dar (BAM., *B.* **26**, 485), krystallisiert es wiederholt um, zersetzt es durch Übergießen mit eiskalter Normalsalzsäure, preßt bei 0° ab und krystallisiert wiederholt aus Ligroin um (BUCHNER, *B.* **35**, 266).

Perlmutterglänzende Blättchen (aus Petroläther). F: 46—46,5° (BAM., ST., *B.* **26**, 477). Mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln, wenig löslich in kaltem Ligroin (BAM., ST., *B.* **26**, 478). Lichtbrechung in alkoh. Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 404; **26**, 59. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2,3\times10^{-5}$ (BUCHNER, *B.* **35**, 266), bei 18°: $1,7\times10^{-5}$, bei 1°: $1,2\times10^{-5}$ (EULER, *B.* **39**, 1610; vgl. HÄUPTLI, *B.* **27**, 364). Leicht löslich in Alkalien unter Salzbildung (BAM., ST., *B.* **26**, 478; BAM., LANDSTEINER, *B.* **26**, 487). Zur Salzbildung mit Ammoniak in Benzol vgl. HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 228, 259; EULER, *B.* **39**, 1612, 2268; HA., *B.* **39**, 2102, 2705; **40**, 3804.

Phenylnitramin ist in reinem Zustande haltbar (BAM., *B.* **27**, 2609; HA., *B.* **35**, 266). Wird bei längerem Liegen am Licht gelbbraun; es erfolgt Umwandlung in 2-Nitro-anilin und etwas 4-Nitro-anilin (BAM., *B.* **27**, 364). Explodiert bei raschem Erhitzen; bei vorsichtigem Erhitzen auf 97—98° bildet sich vorwiegend 2-Nitro-anilin und daneben 4-Nitro-anilin, 2-Nitro-phenol und 4-Nitro-phenol, Nitrosobenzol, salpetrige Säure, Kohlendioxyd und Stickstoff (BAM., LANDSTEINER, *B.* **26**, 488). Wird auch durch konz. Salzsäure bei 0° oder durch verd. Mineralsäuren in der Wärme vorwiegend zu 2-Nitro-anilin und in geringerem Maße zu 4-Nitro-anilin umgelagert; daneben entstehen geringe Mengen 2- und 4-Nitro-phenol und salpetriger Säure (BAM., L., *B.* **26**, 490; vgl. auch BAM., *B.* **30**, 1253). Die Umwandlung in 2- und 4-Nitro-anilin findet auch statt, wenn man Chlorwasserstoff in die auf 0° gekühlte ätherische Lösung von Phenylnitramin leitet (BAM., *B.* **27**, 365). Bei der Reduktion von Phenylnitramin in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam entsteht Natrium-benzol-isodiazotat, welches durch überschüssiges Natriumamalgam weiter zu Phenylhydrazin reduziert wird (BAM., *B.* **27**, 1181; vgl. BAM., *B.* **27**, 365). Auch beim Schütteln einer Lösung des Kaliumsalzes nach Zusatz von Chlorammonium mit Zinkstaub bildet sich Benzol-isodiazotat (BAM., *B.* **30**, 1250). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entstehen Benzoldiazoniumacetat, Anilin, Diphenyl, Azobenzol (?) und Ammoniak (BAM., L., *B.* **26**, 491; vgl. auch BAM., *B.* **30**, 1250 Anm. 1). Chlorkalk erzeugt in verdünnt essigsaurer Lösung des Phenylnitramins ein öliges N-Chlor-Derivat, das beim Aufbewahren rasch in 4-Chlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 729) und geringe Mengen einer bei 104° schmelzenden Verbindung [wahrscheinlich 2-Chlor-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 732)] übergeht (BAM., *B.* **27**, 376). Phenylnitramin wird in verd. Essigsäure durch Natriumnitrit glatt in Benzoldiazoniumnitrat übergeführt; die Diazotierung kann auch in äther. Lösung durch Stickstofftrioxyd oder Amylnitrit bewirkt werden (BAM., *B.* **30**, 1249). Wird beim Kochen mit 10%iger Natronlauge nicht verändert (BAM., L., *B.* **26**, 490). Beim Erhitzen mit Kali auf 280—290° werden Anilin, KNO_2 und KNO_3 gebildet (BAM., L., *B.* **26**, 491). — Phenylnitramin liefert in methylalkoholischer Lösung bei der Einw. von Natriummethylatlösung und Methyljodid als Hauptprodukt Methylphenylnitramin (Bd. XII, S. 586) neben geringen Mengen des isomeren Phenyl-aci-nitramin-methyläthers (S. 663) (BAM., *B.* **27**, 366). Beim Stehenlassen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther entsteht der Phenyl-aci-nitramin-methyläther, dem etwas Methylphenylnitramin beigemengt ist (BAM., *B.* **27**, 362, 374). Bei der Einw. von Diazomethan (Syst. No. 3461) auf Phenylnitramin in Äther entsteht fast ausschließlich der Phenyl-aci-nitramin-methyläther (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 647). Bei längerem Kochen des Phenylnitramins in Benzollösung mit β-Naphthol bilden sich geringe Mengen 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) (BAM., *B.* **30**, 1249). Phenylnitramin gibt mit LIEBERMANNschem Reagens grüne Farbreaktion (BAM., L., *B.* **26**, 490). Zeigt beim Aufkochen mit Mineralsäuren Gelbfärbung (infolge Umlagerung in Nitranilin) (vgl. HOFF, *A.* **311**, 98, 109). Gibt in essigsaurer Lösung mit α-Naphthylamin auf Zusatz von Zink (infolge Reduktion zu Diazoniumverbindung) violettrote Färbung (BAM., *B.* **30**, 1250 Anm.). — $NaC_6H_5O_2N_2$. Blättchen (BAM., *B.* **27**, 363). — $KC_6H_5O_2N_2$. Blättchen. Schwer löslich in Alkohol (BAM., *B.* **27**, 363). F: 233° (HINSBERG, *B.* **25**, 1092 Anm. 5). — $AgC_6H_5O_2N_2$. Nadeln (aus heißem

Wasser) (BAM., L., *B.* **26**, 486). — $Ba(C_6H_5O_2N_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen oder flache Nadeln (aus heißem Wasser) (BAM., L., *B.* **26**, 487). — $Pb(C_6H_5O_2N_2)_2$. Nadeln (aus siedendem Wasser) (BAM., L., *B.* **26**, 486).

Verbindung von Phenylnitramin mit Diäthylzink $C_6H_6O_2N_2 + 4Zn(C_2H_5)_2$. *B.* Aus den Komponenten in absolut-ätherischer Lösung (HANTZSCH, *B.* **32**, 1722). — Weiß, krystallinisch. Wird durch Säuren zerlegt.

Phenyl-aci-nitramin-methyläther, Diazobenzolsäure-methyläther $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben etwas Methylphenylnitramin (Bd. XII, S. 586) aus dem Silbersalz des Phenylnitramins und etwas über 1 Mol.-Gew. Methyljodid in Äther bei 1-tägigem Stehen unter Lichtausschluß (BAMBERGER, *B.* **27**, 362, 374). Aus Phenylnitramin und Diazomethan in Äther (DEGNER, v. PECHMANN, *B.* **30**, 647). — Gelbes, heliotropartig riechendes Öl. Nicht ganz rein erhalten (B., *B.* **27**, 363). Zersetzt sich beim Aufbewahren oder gelindem Erwärmen, mitunter unter Explosion (B., *B.* **27**, 362, 2609). Liefert bei der Reduktion hauptsächlich Anilin (B., *B.* **27**, 363, 375; D., v. P., *B.* **30**, 647). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt lebhafte Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd; unter den Reaktionsprodukten wurde Anilin nachgewiesen (B., *B.* **27**, 363, 374, 2609). Wird durch 10-stündiges Kochen mit wäßrig-methylalkoholischem Kali zu Phenylnitramin verseift; daneben entstehen kleine Mengen Kalium-benzol-isodiazotat und Spuren Kalium-benzol-normaldiazotat (B., *B.* **30**, 1250). Gibt bei längerem Kochen der Benzollösung mit β-Naphthol geringe Mengen 1-Benzolazo-naphthol-(2) (B., *B.* **30**, 1250). Gibt mit einer Lösung von α-Naphthylamin in Eisessig sofort eine rotviolette Färbung (Unterschied von Methylphenylnitramin) (B., *B.* **27**, 363, 374, 2610).

Methylphenylnitramin $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 586.

4-Chlor-phenylnitramin, 4-Chlor-diazobenzolsäure $C_6H_5O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Diazotierung von 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) in salzsaurer Lösung, Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit kalter oder heißer Kalilauge und Oxydation des entstandenen Kalium-[4-chlor-benzol-normaldiazotats-(1)] bezw. Kalium-[4-chlor-benzol-isodiazotats-(1)] (S. 464) mit alkal. Ferricyankaliumlösung (STINGELIN, Dissertation [Zürich 1896], S. 15, 16, 17; BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1252, 1261). Neben 4-Chlor-phenylnitrosohydroxylamin und anderen Produkten durch Oxydation der alkal., Natrium-[4-chlor-benzol-normaldiazotat-(1)] enthaltenden Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd bei 0° (BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3577, 3579). — Atlasglänzende Nadeln. F: 81—82° (B., ST.). Wird durch ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig bei 0° in 4-Chlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 729) umgewandelt (ST.; B., ST.). — $KC_6H_4O_2N_2Cl$. Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol) (B., ST.). — $AgC_6H_4O_2N_2Cl$. Niederschlag (B., ST.). — $Pb(C_6H_4O_2N_2Cl)_2$. Niederschlag (B., ST.).

4-Chlor-phenyl-aci-nitramin-methyläther, 4-Chlor-diazobenzolsäure-methyläther $C_7H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[4-chlor-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 619) bei der Einw. von Natriumäthylatlösung und Methyljodid auf 4-Chlor-phenylnitramin (STINGELIN, Dissertation [Zürich 1896], S. 23; BAMBERGER, ST., *B.* **30**, 1252, 1262). — Öl von blumenartigem Geruch.

Methyl-[4-chlor-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 619.

2.4-Dichlor-phenylnitramin, 2.4-Dichlor-diazobenzolsäure $C_6H_4O_2N_2Cl_2 = C_6H_3Cl_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_3Cl_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Neben etwas 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 734) durch Versetzen der eisessigsauren Lösung von 2.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 621) mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und Behandlung des salpetersaures 2.4-Dichlor-anilin enthaltenden Gemisches mit Essigsäureanhydrid bei 20—25° (ORTON, *Soc.* **81**, 812). Man trägt die Lösung von 10 g 2.4-Dichlor-anilin in 25 ccm Eisessig in ein Gemisch von 5 ccm (durch Harnstoffnitrat von salpetriger Säure befreiter) ca. 88%iger Salpetersäure, 25 ccm Eisessig und 25 ccm Essigsäureanhydrid unter Kühlung ein (O., *B.* **40**, 371, 372). — Blättchen (aus Petroläther), Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 55—56° zu einer farbigen Flüssigkeit; ziemlich löslich in Wasser, löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe (O., *Soc.* **81**, 813). Geht in wäßriger oder essigsaurer Lösung, besonders in Gegenwart von Mineralsäure, in 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin über (O., *Soc.* **81**, 807, 813; O., SMITH, *Soc.* **87**, 397). Liefert weder mit Chlor in alkal. Lösung noch mit Chlorkalk in Eisessig ein N-Chlor-nitramin; im ersteren Falle entsteht 4.6-Dichlor-2-nitro-anilin (O., *Soc.* **81**, 968). — $Ba(C_6H_3O_2N_2Cl_2)_2 + 3^1/_2H_2O$. Platten (O., *Soc.* **81**, 813).

2.4.6-Trichlor-phenylnitramin, 2.4.6-Trichlor-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Cl_3 = C_6H_2Cl_3\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_2Cl_3\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen einer Lösung von 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) in Eisessig mit reiner Salpeter-

säure im Wasserbade (ORTON, *Soc.* **81**, 491, 494). Man versetzt eine Lösung von 50 g 2.4.6-Trichlor-anilin in 450 ccm Eisessig mit 36—40 ccm 90—95%iger (mit Harnstoffnitrat von salpetriger Säure befreiter) Salpetersäure und gibt zu der auf —12° abgekühlten Lösung 30 ccm Essigsäureanhydrid (O., *Soc.* **81**, 810; O., SMITH, *Soc.* **87**, 392). — Prismen (aus Petroläther + Chloroform), Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 135° (Zers.); gleicht in seinen Eigenschaften der entsprechenden Bromverbindung (S. 665) (O., *Soc.* **81**, 494). — Gibt in eisessigsaurer Lösung mit wäßr. Chlorkalklösung oder bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes N-Chlor-N-nitro-2.4.6-trichlor-anilin (Bd. XII, S. 630) (O., *Soc.* **81**, 966, 967). Geht in wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-essigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure in Tetrachlorchinon (Bd. VII, S. 636) und 2.4.6-Trichlor-anilin, in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure hauptsächlich in 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumsalz unter Entwicklung von Brom über; die Gegenwart von Salpetersäure wirkt ähnlich wie die von Bromwasserstoffsäure (O., PEARSON, *Soc.* **93**, 727, 731). Liefert in Eisessiglösung mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig 2.3.5-Trichlor-chinon-[2.4.6-trichloranil]-(1) (Bd. XII, S. 628), 2.4.6-Trichlor-benzoldiazoniumsalz und Ammoniak (O., SM., *Soc.* **87**, 393; vgl. SM., O., *Soc.* **91**, 147). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter oder violetter Farbe, die in Gegenwart geringer Mengen Wasser fuchsinrot wird und beim Warmwerden der Lösung verschwindet (O., SM., *Soc.* **87**, 393). — $Ba(C_6H_2O_2N_2Cl_3)_2 + H_2O$. Platten. Schwer löslich in kaltem Wasser (O., *Soc.* **81**, 810).

2.4.6-Trichlor-phenylchlornitramin, N-Chlor-N-nitro-2.4.6-trichlor-anilin $C_6H_2O_2N_2Cl_4 = C_6H_2Cl_3 \cdot NCl \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 630.

4-Brom-phenylnitramin, 4-Brom-diazobenzolsäure $C_6H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4Br \cdot N{:}N({:}O) \cdot OH$. *B.* Aus salpetersaurem 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) und Essigsäureanhydrid unter Kühlung (BAMBERGER, HOFF, *B.* **28**, 400, 402; HOFF, *A.* **311**, 105, 106). Bei 1-tägigem Stehen von Kalium-[4-brom-benzol-isodiazotat-(1)] (S. 472) mit wenig überschüssiger, mit Kalilauge versetzter wäßriger Lösung von Ferricyankalium; man erwärmt auf 100° und fällt hierauf unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure (B., *B.* **28**, 830). Bei der Oxydation von Natrium-[4-brom-benzol-normaldiazotat-(1)] (S. 471) in alkal. Lösung (HANTZSCH, SCHÜMANN, *B.* **32**, 1720). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102° (B., *B.* **28**, 830; B., STIEGELMANN, *B.* **30**, 1260). Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, in warmem Benzol und in kochendem Ligroin (B., *B.* **28**, 830). Lichtbrechung in alkoh. Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 404; **26**, 59. — Wird durch Mineralsäuren in 4-Brom-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 737) umgelagert (B., ST., *B.* **30**, 1260). Läßt sich zu Kalium-[4-brom-benzol-isodiazotat-(1)], 4-Brom-phenylhydrazin und 4-Brom-anilin reduzieren (B., ST.). — $KC_6H_4O_2N_2Br$. Blättchen (B., ST.). — $AgC_6H_4O_2N_2Br$. Niederschlag (B., ST.). — $Ba(C_6H_4O_2N_2Br)_2$. Glänzende Nadeln (B., ST.).

Methyl-[4-brom-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 650.

4.6-Dichlor-2-brom-phenylnitramin, 4.6-Dichlor-2-brom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_2Cl_2Br \cdot N{:}N({:}O) \cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-brom-anilin (Bd. XII, S. 653) in Eisessig beim Versetzen mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und dann mit Essigsäureanhydrid (ORTON, *Soc.* **81**, 807, 811). — Nadeln. F: 137° (Zers.).

2.6-Dichlor-4-brom-phenylnitramin, 2.6-Dichlor-4-brom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Cl_2Br = C_6H_2Cl_2Br \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_2Cl_2Br \cdot N{:}N({:}O) \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung von 2.6-Dichlor-4-brom-anilin (Bd. XII, S. 654) mit 87%iger (salpetrigsäurefreier) Salpetersäure und dann mit Essigsäureanhydrid (REED, ORTON, *Soc.* **91**, 1551; vgl. O., *Soc.* **81**, 810). — Farblose Nadeln (aus der Lösung in wäßr. Sodalösung durch Salzsäure abgeschieden). F: 132° (Zers.) (R., O.). — Geht in essigsaurer Lösung nach Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure in 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 735) über (O.).

2.4-Dibrom-phenylnitramin, 2.4-Dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_3Br_2 \cdot N{:}N({:}O) \cdot OH$. *B.* Man trägt die Lösung von 10 g 2.4-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 655) in 25 ccm Eisessig unter Kühlung in ein Gemisch von 5 ccm salpetrigsäurefreier 87—88%iger Salpetersäure, 25 ccm Eisessig und 25 ccm Essigsäureanhydrid ein (ORTON, PEARSON, *Soc.* **93**, 733). — Tafeln (aus Petroläther). F: 65°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther, sehr wenig in kaltem Wasser. — Wird durch Mineralsäure in 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 741) umgelagert; nebenbei entsteht etwas 2.4-Dibrom-benzoldiazoniumsalz. — $Ba(C_6H_3O_2N_2Br_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Farblose Tafeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2.6-Dibrom-phenylnitramin, 2.6-Dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_3Br_2 \cdot N{:}N({:}O) \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von 2.6-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 659) in Eisessig mit (durch Harnstoffnitrat von salpetriger Säure befreiter) 90—95%iger Salpetersäure und dann, bei 12°, mit Essigsäureanhydrid (ORTON, SMITH, *Soc.* **87**, 397). — Nadeln (aus Wasser). F: 108° (O., SM.). 100 g Wasser lösen bei 11,5° 0,0715 g;

100 g 25%iger wäßriger Alkohol lösen bei 10° 0,165 g (O., PEARSON, *Soc.* **93**, 729). — Wird durch Mineralsäuren in 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 743) und 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 740) umgelagert; nebenher entstehen Diazoniumsalze (O., SM.; O., P.). — $Ba(C_6H_3O_2N_2Br_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (O., P.).

6-Chlor-2.4-dibrom-phenylnitramin, 6-Chlor-2.4-dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_2ClBr_2 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Aus 6-Chlor-2.4-dibrom-anilin (Bd. XII, S. 661) in Eisessig beim Versetzen mit (salpetrigsäurefreier) Salpetersäure und dann mit Essigsäureanhydrid (O., *Soc.* **81**, 807, 811). — Nadeln. F: 137° (Zers.). — Geht in essigsaurer Lösung nach Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure in 6-Chlor-2-brom-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 740) über.

4-Chlor-2.6-dibrom-phenylnitramin, 4-Chlor-2.6-dibrom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2ClBr_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_2ClBr_2 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen von 4-Chlor-2.6-dibrom-anilin (Bd. XII, S. 661) in Eisessig mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und dann mit Essigsäureanhydrid (O., *Soc.* **81**, 807, 811). — Nadeln. F: 137° (Zers.). — Bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes oder von wäßr. Chlorkalklösung auf die eisessigsaure Lösung von 4-Chlor-2.6-dibrom-phenylnitramin entsteht N-Chlor-N-nitro-4-chlor-2.6-dibrom-anilin (Bd. XII, S. 662) (O., *Soc.* **81**, 967).

4-Chlor-2.6-dibrom-phenylchlornitramin, N-Chlor-N-nitro-4-chlor-2.6-dibrom-anilin $C_6H_2O_2N_2Cl_2Br_2 = C_6H_2ClBr_2 \cdot NCl \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 662.

2.4.6-Tribrom-phenylnitramin, 2.4.6-Tribrom-diazobenzolsäure $C_6H_3O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_2Br_3 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Neben 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 743) bei kurzem Erhitzen von 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) in Eisessig mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,5) im Wasserbade (ORTON, *Soc.* **81**, 493). Durch Versetzen von 30 g 2.4.6-Tribrom-anilin in 300 ccm Eisessig mit 25—30 ccm salpetrigsäurefreier Salpetersäure (D: 1,5) und dann unter Kühlung mit 30 ccm Essigsäureanhydrid (O., *Soc.* **81**, 808). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 143—144° (Zers.); unlöslich in kaltem Wasser; 1 g löst sich in 1500 ccm heißem Wasser; leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (O., *Soc.* **81**, 493). — Geht in wäßriger, wäßrig-alkoholischer oder wäßrig-essigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure unter Freiwerden von Brom in 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 743) und 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 741) über; in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure in 50%igem Alkohol oder Essigsäure entsteht hauptsächlich 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumperbromid (O., PEARSON, *Soc.* **93**, 731, 732). Versetzt man eine Lösung von 5 g 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin in 100 ccm Eisessig mit einem Gemisch von 50 ccm 95%iger Schwefelsäure und 50 ccm Eisessig unter Kühlung, so entsteht neben wenig 2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsalz hauptsächlich ein Gemisch von 2.6-Dibrom-chinon-[2.4.6-tribrom-anil]-(4) (Bd. XII, S. 665) und 2.3.5-Tribrom-chinon-[2.4.6-tribrom-anil]-(1) (Bd. XII, S. 665); wendet man die Schwefelsäure in geringerer Verdünnung (1 Gewichtsteil Schwefelsäure auf 1 Gewichtsteil Eisessig) an, oder arbeitet bei höherer Temperatur (20—30°), so erhält man als Hauptprodukt 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (SM., O., *Soc.* **91**, 147, 149). Bei der Einw. von Chlor auf die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht N-Chlor-N-nitro-2.4.6-tribrom-anilin (Bd. XII, S. 667) (O., *Soc.* **81**, 967). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methylalkohol entsteht Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 667) (O., *Soc.* **81**, 809). — 2.4.6-Tribrom-phenylnitramin löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die auf Zusatz von etwas Wasser fuchsinrot wird (O., *Soc.* **81**, 807). — $NaC_6H_2O_2N_2Br_3$. Weiße Platten (O., *Soc.* **81**, 493). — Silbersalz. Weißes, unlösliches, gegen Licht nicht empfindliches Pulver (O., *Soc.* **81**, 809). — $Ba(C_6H_2O_2N_2Br_3)_2 + H_2O$. Platten. Wird durch Wasser zum kleinen Teil hydrolytisch gespalten (O., *Soc.* **81**, 809).

Methyl-[2.4.6-tribrom-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_2N_2Br_3 = C_6H_2Br_3 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 667.

2.4.6-Tribrom-phenylchlornitramin, N-Chlor-N-nitro-2.4.6-tribrom-anilin $C_6H_2O_2N_2ClBr_3 = C_6H_2Br_3 \cdot NCl \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 667.

2.3.4.6-Tetrabrom-phenylnitramin, 2.3.4.6-Tetrabrom-diazobenzolsäure $C_6H_2O_2N_2Br_4 = C_6HBr_4 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6HBr_4 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Aus 2.3.4.6-Tetrabrom-anilin (Bd. XII, S. 668) in Eisessig durch Versetzen mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und dann mit Acetanhydrid (O., *Soc.* **81**, 812). — Silberartig glänzende Platten. F: 136° (Zers.); löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Salpetersäure mit brauner Farbe (O., *Soc.* **81**, 812). — Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht N-Chlor-N-nitro-2.3.4.6-tetrabrom-anilin (Bd. XII, S. 669) (O., *Soc.* **81**, 968).

2.3.4.6-Tetrabrom-phenylchlornitramin, N-Chlor-N-nitro-2.3.4.6-tetrabrom-anilin $C_6HO_2N_2ClBr_4 = C_6HBr_4 \cdot NCl \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 669.

2-Nitro-phenylnitramin, 2-Nitro-diazobenzolsäure $C_6H_5O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus salpetersaurem 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) und Acetanhydrid in der Kälte (HOFF, *A.* **311**, 107). Bei der Oxydation von Natrium-[2-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (S. 481) mit heißer alkalischer Ferricyankaliumlösung (VOSS, Dissert. [Zürich 1895], S. 28; BAMBERGER, VOSS, *B.* **30**, 1252, 1256). — Hellgelbe Nädelchen oder braungelbe Tafeln. F: 65,5° (BA., V.). Lichtbrechung in alkoh. Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 404; **26**, 59. — Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Leiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung oder am glattesten durch Stehen mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure in 2.6-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 758) umgelagert (V.; BA., V.). Läßt sich durch Behandlung mit Natriumalkoholatlösung und Erhitzen des entstandenen Natriumsalzes mit Methyljodid in Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 697) überführen (V.; BA., V.; PINNOW, ÖSTERREICH, *B.* **31**, 2926). Beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Eisessig entsteht neben Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitramin der 2-Nitro-phenyl-aci-nitramin-methyläther (s. u.) (V.; BA., V.). Schmeckt sehr süß (BA., V.). — $AgC_6H_4O_4N_3$. Citronengelber Niederschlag (BA., V.). — $Pb(C_6H_4O_4N_3)_2$. Gelber Niederschlag (BA., V.).

2-Nitro-phenyl-aci-nitramin-methyläther, 2-Nitro-diazobenzolsäure-methyläther $C_7H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-nitro-diazobenzolsaurem Silber und Methyljodid in Äther, neben Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 697) (VOSS, Dissert. [Zürich 1894], S. 37; BAMBERGER, VOSS, *B.* **30**, 1257). — Braungelbes Öl.

Methyl-[2-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 697.

3-Nitro-phenylnitramin, 3-Nitro-diazobenzolsäure $C_6H_5O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus salpetersaurem 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) und Acetanhydrid in der Kälte (BAMBERGER, HOFF, *B.* **28**, 401; H., *A.* **311**, 109). Bei der Oxydation von diazotiertem 3-Nitro-anilin mit alkal. Ferricyankaliumlösung (BAMBERGER; vgl. HOFF, *A.* **311**, 109). — Schwach gelbliche Nadeln. F: 92° (BAMBERGER, EKECRANTZ, *B.* **29**, 2414, Anm. 1). Lichtbrechung in alkoh. Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 404; **26**, 59. — Wird bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig wahrscheinlich in 3.4-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 758) umgelagert; vielleicht entsteht dabei gleichzeitig auch 2.3-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 747) (H.). — $AgC_6H_4O_4N_3$. Nadeln (aus siedendem Wasser) (H.). — $Pb(C_6H_4O_4N_3)_2$. Weißgelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (H.).

4-Nitro-phenylnitramin, 4-Nitro-diazobenzolsäure $C_6H_5O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Neben 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol (S. 700) beim Zufügen einer Lösung von Stickstoffpentoxyd in Kohlenstofftetrachloridlösung zu einer äther. Lösung von 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) (BAMBERGER, HOFF, *B.* **28**, 399, 400; HOFF, *A.* **311**, 98). Aus salpetersaurem 4-Nitro-anilin und Acetanhydrid in der Kälte (BA., H., *B.* **28**, 401; H., *A.* **311**, 107). Bei der Einw. von alkal. Ferricyankaliumlösung auf die Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (PINNOW, *B.* **30**, 837). Bei der Oxydation von Natrium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (S. 485) mit alkal. Ferricyankaliumlösung (DIETRICH, Dissert. [Zürich 1894], S. 23; BAMBERGER, D., *B.* **30**, 1252, 1253) oder mit Chlorkalklösung (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 13, 36). — Hellgoldgelbe Nadeln. F: 110° bis 111° (BA., D.). Lichtbrechung in alkoh. Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 404; **26**, 59. — Wird durch ein Gemisch von Eisessig und konz. Schwefelsäure bei 0° allmählich in 2.4-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 747) umgelagert (BA., D.; H.). Das Natriumsalz gibt mit Methyljodid in Methylalkohol Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 728) (D., Dissert. [Zürich 1894], S. 31; BA., D., *B.* **30**, 1252, 1254; PINNOW, *B.* **30**, 837); das Silbersalz liefert mit Methyljodid in Methylalkohol neben Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin den 4-Nitro-phenyl-aci-nitramin-methyläther (s. u.) (D., Dissert., S. 33; BA., D.). 4-Nitro-phenylnitramin zeigt keine Gelbfärbung beim Aufkochen mit Mineralsäuren (H.). Gibt in Phenollösung mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure in der Kälte eine blaugrüne Färbung (PI., *B.* **30**, 834). — $NaC_6H_4O_4N_3$ (BA., D.). Krystallisiert in gelben sechsseitigen Tafeln oder in hellgelben Nadeln (Z., K.). — $AgC_6H_4O_4N_3$. Hellgelber Niederschlag (BA., D.). — $Pb(C_6H_4O_4N_3)_2$. Hellgelber Niederschlag (BA., D.).

4-Nitro-phenyl-aci-nitramin-methyläther, 4-Nitro-diazobenzolsäure-methyläther $C_7H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-diazobenzolsäure und Methyljodid in absol. Methylalkohol, neben Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 728) (DIETRICH, Dissert. [Zürich 1894], S. 33; BAMBERGER, D., *B.* **30**, 1254). — Hellgelbe Nadeln. F: 109,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Liefert beim Kochen mit methylalkoholischem Kali Kalium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)]. Wird durch rauchende Salzsäure oder durch mit Chlorwasserstoff gesättigten Eisessig in 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) übergeführt. Wird beim Stehen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig nicht zu N-Methyl-2.4-dinitro-anilin umgelagert, sondern bildet, neben Diazoniumsalz und 4-Nitro-phenol, 2.4-Dinitro-anilin.

Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 728.

4-Nitro-phenyl-aci-nitramin-äthyläther, 4-Nitro-diazobenzolsäure-äthyläther $C_8H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 4-Nitro-phenylnitramins in Äther (DIETRICH, Dissert. [Zürich 1894], S. 41; BAMBERGER, D., *B.* **30**, 1254). — Schwach gelbe Blättchen. F: 83°. Mit Wasserdampf flüchtig.

Äthyl-[4-nitro-phenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 729.

4-Chlor-2-nitro-phenylnitramin, 4-Chlor-2-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_4O_4N_3Cl =$ $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation des (nicht näher beschriebenen) Kalium-[4-chlor-2-nitro-benzol-diazotats-(1)] mit alkal. Ferricyankaliumlösung (STINGELIN, Dissert. [Zürich 1896], S. 10, 30; BAMBERGER, ST., *B.* **30**, 1262). Durch Einw. von Acetanhydrid auf salpetersaures 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) bei 0° (STINGELIN, Dissert. [Zürich 1896], S. 26; BAMBERGER, ST., *B.* **30**, 1262; HOFF, *A.* **311**, 114) oder auf salpetersaures 4-Chlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 729) bei 0° (ST.; B., ST.; H.). — Gelbe Nadeln. F: 107—108° (ST.; B., ST.; H.). Wird durch ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und Eisessig bei 0° in 4-Chlor-2-6-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 760) umgewandelt (ST.; B., ST.; H.).

2.6-Dichlor-4-nitro-phenylnitramin, 2.6-Dichlor-4-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_3O_4N_3Cl_2 = O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_2Cl_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 735) mit Salpetersäure (D: 1,52) bei —15° bis —20° (WITT, *B.* **42**, 2958). — Weiße Krystalle. F: 120° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Ligroin. Verpufft beim Erhitzen. — Hat saure Eigenschaften; gibt mit Basen krystallisierbare Salze. Gibt mit Diazoniumbasen unlösliche Niederschläge, auch bei Gegenwart freier Mineralsäure. — $NaC_6H_2O_4N_3Cl_2$. Weiße Krystalle (aus absol. Alkohol). Krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol. Wasser, das bei 105° entweicht. Fast unlöslich in NaCl-Lösung.

4.6-Dibrom-2-nitro-phenylnitramin, 4.6-Dibrom-2-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_3O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 741) in Eisessig beim Behandeln mit (salpetrigsäurefreier) Salpetersäure und dann mit Acetanhydrid in der Kälte (ORTON, *Soc.* **81**, 807, 811). — Orangefarbene Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 91—92°. Die Lösung in konz. Alkali kann ohne Zersetzung gekocht werden. — $Ba(C_6H_2O_4N_3Br_2)_2 + H_2O$. Gelbe Platten. Ziemlich löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

Methyl-[4.6-dibrom-2-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 742.

2.6-Dibrom-4-nitro-phenylnitramin, 2.6-Dibrom-4-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_3O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 5 g 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 707) und 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei —5° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 227). — Grauweißes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. Schmeckt bitter.

Methyl-[2.6-dibrom-4-nitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_4N_3Br_2 = O_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$, s. Bd. XII, S. 743.

2.4.6-Tribrom-3-nitro-phenylnitramin, 2.4.6-Tribrom-3-nitro-diazobenzolsäure $C_6H_2O_4N_3Br_3 = O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $O_2N\cdot C_6HBr_3\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Tribrom-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 745) mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und dann mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (ORTON, *Soc.* **81**, 807, 812). — Dunkelgelbe vierseitige Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 108—109° (Zers.). Bildet weder mit Schwefelsäure noch mit Salpetersäure eine farbige Lösung.

2.4-Dinitro-phenylnitramin, 2.4-Dinitro-diazobenzolsäure $C_6H_4O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $(O_2N)_2C_6H_3\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 5 g 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 708) und 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei —15° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 228). Beim Eintragen von 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) oder von 2.4-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 747) in Salpetersäure (D: 1,51) bei —15° (Z., K.). — Fast farbloses Krystallpulver. F: 101° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr wenig in Wasser.

Methyl-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_6N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 760.

Äthyl-[4-chlor-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_6N_4Cl = (O_2N)_2C_6H_2Cl\cdot N(C_2H_5)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 760.

Methyl-[3.4-dichlor-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_6N_4Cl_2 = (O_2N)_2C_6HCl_2\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 760.

Methyl-[6-brom-2.4-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 761.

Methyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_5O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 762.

Äthyl-[4-brom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_6N_4Br = (O_2N)_2C_6H_2Br \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 762.

Methyl-[3.4-dibrom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_6N_4Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 762.

Äthyl-[3.4-dibrom-2.6-dinitro-phenyl]-nitramin $C_8H_6O_6N_4Br_2 = (O_2N)_2C_6HBr_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 762.

2.4.6-Trinitro-phenylnitramin, Pikrylnitramin, 2.4.6-Trinitro-diazobenzolsäure $C_6H_3O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $(O_2N)_3C_6H_2 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 2-Nitro-anilin oder von 4-Nitro-anilin in Schwefelsäuremonohydrat in eine Lösung von Kaliumnitrat in Schwefelsäuremonohydrat bei höchstens $+ 5^0$, neben Pikramid (Bd. XII, S. 763) und Pikrinsäure (WITT, WITTE, *B.* **41**, 3091, 3094). — Gelb. Leicht löslich in Äther und anderen Lösungsmitteln. Sehr explosiv. — $NaC_6H_2O_8N_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 203^0.

Methyl-pikryl-nitramin $C_7H_5O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 770.

Äthyl-pikryl-nitramin $C_8H_7O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 771.

Propyl-pikryl-nitramin $C_9H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ s. Bd. XII, S. 771.

Isopropyl-pikryl-nitramin $C_9H_9O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH(CH_3)_2$ s. Bd. XII, S. 771.

Isobutyl-pikryl-nitramin $C_{10}H_{11}O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot N(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ s. Bd. XII, S. 771.

Methyl-[3-chlor-2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_8N_5Cl = (O_2N)_3C_6HCl \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 771.

Methyl-[3-brom-2.4.6-trinitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_8N_5Br = (O_2N)_3C_6HBr \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 771.

Methyl-[2.3.4.6-tetranitro-phenyl]-nitramin $C_7H_4O_{10}N_6 = (O_2N)_4C_6H \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 771.

Methyl-pentanitrophenyl-nitramin $C_7H_3O_{12}N_7 = (O_2N)_5C_6 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 772.

2. ***[Nitrosohydroxylamino]-benzol, Phenylnitrosohydroxylamin (Phenylisonitramin)*** $C_6H_6O_2N_2 = C_6H_5 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_6H_5 \cdot N(:O):N \cdot OH$. Zur Konstitution des Phenylnitrosohydroxylamins, seiner Salze und Äther vgl. die auf S. 660 angeführte Literatur.

B. Beim Auflösen von Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in einer warmen wäßrigen Lösung des nitrohydroxylaminsauren Natriums $Na_2N_2O_3$ (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **9** II, 45; [5] **10** I, 167; *G.* **33** II, 242). Beim Eintragen (unter Kühlung) von 1 Mol.-Gew. Nitrobenzol (Bd. V, S. 233) in die mit wenig überschüssigem Natriumäthylat versetzte Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Alkohol (ANGELI, *B.* **29**, 1885; *G.* **27** II, 361; ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 29). Beim Schütteln von N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) in neutraler äther. Lösung mit 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung unter Kühlung mit Kältegemisch (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **42**, 3587). Beim Versetzen einer Lösung von Phenylhydroxylamin (Bd. XV, S. 2) in verd. Schwefelsäure (WOHL, *B.* **27**, 1435) oder in verd. Salzsäure (BAM., *B.* **27**, 1553) mit Natriumnitritlösung. In geringen Mengen, neben Phenylnitramin und anderen Produkten, bei der Oxydation von Natrium-benzol-normaldiazotat (S. 433) mit Wasserstoffsuperoxyd in alkal. Lösung bei -6^0 (BAM., BAU., *B.* **42**, 3572). Durch Leiten von Stickoxyd in die äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid; man zersetzt das Produkt mit verd. Schwefelsäure (SAND, SINGER, *A.* **329**, 191).

Nadeln (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 58—59° (W., *B.* **27**, 1435; BAM., *B.* **27**, 1553). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln (W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: ca. $5,7 \times 10^{-6}$ (HANTZSCH, *B.* **35**, 267). Leicht löslich in Alkalien; die Alkalisalze reagieren neutral und werden durch CO_2 nicht zersetzt (BAM., *B.* **27**, 1554). — Zersetzt sich beim Aufbewahren für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln, bei größeren Mengen eventuell unter Explosion; bei der Zersetzung in Benzollösung bei 0—5° bildet sich als Hauptprodukt 4.4'-Dinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 716); daneben entstehen 2.4'-Dinitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 715), 4-Nitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 715), Nitrosobenzol, Benzoldiazoniumnitrat, Phenol, Diphenyl, Kohlendioxyd, Stickstoff, Stickoxyd und salpetrige Säure; bei der Zers. in äther. Lösung wurde in geringer Menge auch N-Nitroso-4-nitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 728) isoliert (BAM., *B.* **31**, 575,

578, 581, 1507; vgl. BAM., *B.* **34**, 66). Das Silbersalz zersetzt sich spontan in metallisches Silber, Nitrosobenzol und Stickoxyd (ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 41). Phenylnitrosohydroxylamin wird in alkal. Lösung durch Kaliumpermanganat bei 0° glatt zu Nitrosobenzol und Kaliumnitrit oxydiert; auch Natriumhypochlorit erzeugt bei gewöhnl. Temperatur Nitrosobenzol (BAM., *B.* **31**, 583). Bei der Reduktion in alkal. Lösung mit Natriumamalgam bei 0° bildet sich zunächst Natrium-benzol-isodiazotat (S. 434) und dann Phenylhydrazin (BAM., *B.* **31**, 582). Phenylnitrosohydroxylamin wird durch kochendes Wasser rasch zersetzt unter Bildung von Nitrosobenzol (BAM., *B.* **27**, 1554). Gegen Alkalien ist es sehr beständig (W., *B.* **27**, 1436; BAM., *B.* **27**, 1554). Beim Schütteln des Phenylnitrosohydroxylamins mit verd. Mineralsäure entstehen Nitrosobenzol und Benzoldiazoniumsalz (BAM., *B.* **27**, 1554; **42**, 1682). Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren wird Nitrosobenzol gebildet (W.; BAM., *B.* **27**, 1554). Bei der Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung bei 0° entsteht glatt Benzoldiazoniumnitrat (BAM., *B.* **31**, 581). — Phenylnitrosohydroxylamin liefert bei der Einw. von Diazomethan in Äther bei 0° neben Azobenzol den Phenylisonitrosohydroxylamin-methyläther (F: 38°) (s. u.); derselbe Äther entsteht neben Nitrosobenzol und Azobenzol bei der Einw. von Methyljodid auf das Kaliumsalz des Phenylnitrosohydroxylamins in Methylalkohol, oder neben Azobenzol und anderen Produkten als Hauptprodukt bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz in Äther (BAM., EKECRANTZ, *B.* **29**, 2412; BAM., *B.* **31**, 576, 583; vgl. auch HANTZSCH, *B.* **31**, 180). Phenylnitrosohydroxylamin gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (BAM., *B.* **27**, 1553). Die alkoh. oder äther. Lösung wird durch einen Tropfen wäßr. Eisenchloridlösung braunrot gefärbt (Unterschied von dem isomeren Phenylnitramin) (BAM., EK., *B.* **29**, 2412; vgl. auch BAM., BAUDISCH, *B.* **42**, 3577). — Ammoniumsalz. Silberweiße Nädelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 163—164°; sublimierbar (BAM., BAU., *B.* **42**, 3575). Sehr leicht löslich in Wasser (BAUDISCH, *Ch. Z.* **33**, 1299), leicht in heißem Alkohol (BAM., BAU.). Verwendung zur Trennung des Eisens und Kupfers von anderen Metallen: BAUDISCH, *Ch. Z.* **33**, 1298. — Salz des Hydroxylamins. Atlasglänzende Blättchen. F: 120—121° (Zers.) (BAM., *B.* **31**, 578). — $NaC_6H_5O_2N_2$ (BAM., *B.* **27**, 1555). — $KC_6H_5O_2N_2$. *B.* Aus Phenylhydroxylamin, Kaliumäthylat und Amylnitrit in Alkohol unter Kühlung (BAM., BAU., PRAGER, *B.* **42**, 3575 Anm. 5). Beim Eintragen des Phenylnitrosohydroxylamins in methylalkoholisches Kali (BAM., *B.* **27**, 1554). Perlmutterglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BAM.). Explodiert beim Erhitzen (BAM.). — Kupfersalz. Schwarzgraue Krystalle (aus konz. Ammoniak). Schwer löslich in Äther; löslich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe (BAU., *Ch. Z.* **33**, 1299). — $AgC_6H_5O_2N_2$. Niederschlag (BAM., *B.* **27**, 1555). Selbstzersetzung des Silbersalzes s. o. — $Ba(C_6H_5O_2N_2)_2$. Nadeln (aus siedendem Wasser) (BAM., *B.* **27**, 1555). — Eisensalz. Granatrote Nadeln mit blauem Metallglanz (aus verdunstendem Äther). Sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in Ligroin, ziemlich schwer in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol (BAM., BAU., *B.* **42**, 3576), sehr leicht löslich in Äther (BAU., *Ch. Z.* **33**, 1299). Blutrot löslich in kalter konzentrierter Salzsäure; wird durch kalte 2n-Salzsäure bei $^1/_4$-stdg. Stehen nicht merkbar verändert; erst beim Erwärmen bildet sich Nitrosobenzol (BAM., BAU.). Die acetonisch-wäßrige Lösung gibt mit H_2S erst nach Zusatz von Alkali eine Fällung von Ferrosulfid (BAM., BAU.). — Salz des Phenylhydrazins $C_6H_6O_2N_2 + C_6H_8N_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 109—110°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (BAM., *B.* **31**, 578).

Verbindung von Phenylnitrosohydroxylamin mit Diäthylzink $C_6H_6O_2N_2 + 2\,Zn(C_2H_5)_2$. *B.* Aus den Komponenten in absolut-ätherischer Lösung (HANTZSCH, *B.* **32**, 1722). — Regeneriert in verd. Säuren das Phenylnitrosohydroxylamin.

Phenylisonitrosohydroxylamin-methyläther (zur Bezeichnung vgl. BAMBERGER, *B.* 31, 577) (von HANTZSCH, *B.* 31, 179 auch **Phenylisonitramin-methyläther** genannt) $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5\cdot N(:O):N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylnitrosohydroxylamin und Diazomethan in äther. Lösung bei 0° (BAMBERGER, EKECRANTZ, *B.* **29**, 2412; EKECR., *Öf. Sv.* **1896**, 639; B., *B.* 31, 585). Aus 6 g Kaliumsalz des Phenylnitrosohydroxylamins, 9 g Methyljodid und 50 ccm Methylalkohol bei 3-täg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder mehrstündigem Erwärmen im Wasserbade (B., *B.* 31, 583). Aus dem Natriumsalz des Phenylnitrosohydroxylamins bei 2-stdg. Digerieren mit CH_3I in Methylalkohol bei 60—80° (HANTZSCH, *B.* **31**, 179). Aus dem entsprechenden Silbersalz (23 g) und CH_3I (18 g) in 80 ccm Äther bei 3-täg. Stehen im Dunkeln bei 0° bis 10° (B., *B.* 31, 584). — Prismen. Riecht blumenartig (B., *B.* 31, 585). F: 37—38° (B., E.; B., *B.* **31**, 585), 38° (H.). Unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen (B., E.). Mäßig löslich in kaltem Wasser (B., *B.* 31, 585), leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (B., E.). Sehr leicht löslich in konz. Salzsäure (B., *B.* 31, 585). — Ist sehr beständig (B., E.). Liefert bei derReduktion in äther. Lösung mit Aluminiumamalgam unter Zusatz einiger Tropfen Wasser und Kühlung im Kältegemisch den Benzoldiazomethyläther $C_6H_5\cdot N:N\cdot O\cdot CH_3$ (S. 460), in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei 0° Phenylhydrazin, in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub bei 0° Benzoldiazoniumacetat (B., *B.* **31**, 585, 586). Wird durch Kochen mit methylalkoholischem Kali und etwas Wasser

zu Phenylnitrosohydroxylamin verseift; daneben entstehen geringe Mengen Kalium-benzol-normal- und -isodiazotat (B., *B.* **31**, 586; vgl. auch H., *B.* **31**, 179). Die Verseifung zu Phenylnitrosohydroxylamin erfolgt auch beim Stehen des Äthers mit Aluminumchlorid in Benzol (B., *B.* **31**, 586). Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (B., E.). Gibt mit Naphthylamin in Eisessig erst auf Zusatz von Zinkstaub (infolge Reduktion zum Diazoniumsalz) intensive Rotviolettfärbung (empfindliche Reaktion) (B., E.).

4-Chlor-phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_5O_2N_2Cl = C_6H_4Cl \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Aus N-Nitroso-4-chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 619) in kalter neutraler ätherischer Lösung mit konzentrierter wäßriger Wasserstoffsuperoxydlösung, neben geringen Mengen 4-Chlor-acetanilid und 4-Chlor-1-nitro-benzol (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* **42**, 3589). Durch Versetzen der alkoh. Lösung von N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 10) mit verd. Salzsäure und dann unter Eiskühlung mit Natriumnitrit (BAM., BAU., *B.* **42**, 3581). Aus Natrium-[4-chlor-benzol-normaldiazotat-(1)] (S. 464) mit Wasserstoffsuperoxyd in kalter alkoholischer Lösung, neben 4-Chlor-phenylnitramin und anderen Produkten (BAM., BAU., *B.* **42**, 3577, 3580). — Weiße Krystalle (aus heißem Ligroin). F: 73,5—74,5°. — Ammoniumsalz. Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. — Salz des Hydroxylamins. F: 93—96° (Zers.). — Eisensalz. Dunkelgranatrote metallschimmernde Prismen (aus der blutroten Lösung in Äther, Aceton oder Chloroform beim Eindunsten). Sehr wenig löslich in Petroläther, schwer in siedendem Alkohol. — Salz des Phenylhydrazins. Weiße Blättchen. F: 115,5—116,5°.

4-Brom-phenylnitrosohydroxylamin $C_6H_5O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_6H_4Br \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Aus N-Nitroso-4-brom-acetanilid (Bd. XII, S. 650) in neutraler ätherischer Lösung mit 30%iger wäßriger Wasserstoffsuperoxydlösung bei —20° (BAMBERGER, BAUDISCH, *B.* 42, 3590). Durch Versetzen der alkoh. Lösung von N-[4-Brom-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 11) mit verd. Salzsäure und dann unter Eiskühlung mit Natriumnitritlösung (BAMBERGER, *B.* **28**, 1222; BAM., STIEGELMANN, *B.* 31, 587). Man krystallisiert aus Petroläther (Kp: 40—70°) um (BAM., BAU., *B.* **42**, 3590 Anm.). — Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 86—87° (Zers.); der Schmelzpunkt ändert sich mit der Geschwindigkeit des Erhitzens (BAM., BAU., *B.* **42**, 3590 Anm.). Zersetzt sich leicht sehr heftig; beim Kochen der Lösung in Ligroin bilden sich unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen 4-Brom-1-nitroso-benzol (Bd. V, S. 232) und 4.4'-Dibrom-azobenzol (S. 42) (B., ST.). — $KC_6H_4O_2N_2Br$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas in Methylalkohol und Äthylalkohol (B., ST.). — $AgC_6H_4O_2N_2Br$. Krystallinischer Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser tritt unter Dunkelfärbung des Salzes Geruch nach 4-Brom-1-nitrosobenzol auf (B., ST.).

4-Brom-phenylisonitrosohydroxylamin-methyläther (zur Bezeichnung vgl. BAMBERGER, *B.* **31**, 577) $C_7H_7O_2N_2Br = C_6H_4Br \cdot N(:O):N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Brom-phenylnitrosohydroxylamins mit Methyljodid in Äther (BAMBERGER, *B.* **31**, 577, 587). Durch Stehen der äther. Lösung des 4-Brom-phenylnitrosohydroxylamins mit Diazomethan bei 0° (B.). — Nadeln. F: 84,5—85,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und den üblichen Lösungsmitteln außer Ligroin und kaltem Wasser. Sehr beständig; wird durch siedendes Chromsäuregemisch nicht verändert. Natriumamalgam in wäßr. Alkohol erzeugt 4-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 434), Aluminiumamalgam in äther. Lösung 4-Brom-benzol-diazomethyläther-(1) (S. 474). Wird beim Kochen mit methylalkoholischem Kali und Wasser zu 4-Brom-phenylnitrosohydroxylamin verseift; daneben entstehen geringe Mengen 4-Brom-benzol-normal- und -isodiazotat. Gibt nicht die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

2. Verbindungen $C_7H_8O_2N_2$.

1. ***2-Nitramino-toluol, o-Tolylnitramin, o-Diazotoluolsäure*** $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Neben 5-Nitro-2-amino-toluol und o-Toluol-diazoniumnitrat beim Eintragen einer Lösung von Stickstoffpentoxyd in CCl_4 in eine äther. Lösung von o-Toluidin unter Kühlung (HOFF, *A.* **311**, 95). Durch Diazotierung von o-Toluidin in verd. Salzsäure, Eintragen der Diazoniumsalzlösung in Kalilauge bei 0°, Überführung des entstandenen Kalium-o-toluol-normaldiazotats in das Isodiazotat durch Erhitzen auf 120—130° und Oxydation des letzteren mit alkal. Ferricyankaliumlösung (STINGELIN, Dissert. [Zürich 1896], S. 33, 34; BAMBERGER, STINGELIN, *B.* **30**, 1252, 1259). — Farbloses Öl. Wird in äther. Lösung durch Chlorwasserstoff bei 0° in 3-Nitro-2-aminotoluol (Bd. XII, S. 843) und 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) umgewandelt (ST., Dissert., S. 38; B., ST.). Das Natriumsalz gibt bei der Einw. von Methyljodid in Methylalkohol Methyl-o-tolyl-nitramin (Bd. XII, S. 832); das Silbersalz liefert mit Methyljodid

in Äther den o-Tolyl-aci-nitramin-methyläther (s. u.) (St., Dissert., S. 42, 44; B., St.). — $AgC_7H_7O_2N_2$. Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser) (H.).

o-Tolyl-aci-nitramin-methyläther, o-Diazotoluolsäure-methyläther $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalze der o-Diazotoluolsäure und Methyljodid in Äther (Stingelin, Dissert. [Zürich 1896], S. 44; Bamberger, St., *B.* **30**, 1252, 1260). — Öl von blumenartigem Geruch.

Methyl-o-tolyl-nitramin $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 832.

3.5 - Dibrom - 2 - nitramino - toluol, 4.6 - Dibrom - 2 - methyl - phenylnitramin $C_7H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 840) in Eisessig durch Behandlung mit Salpetersäure und dann mit Acetanhydrid (Orton, *Soc.* **81**, 807, 813). — Nadeln. F: 112°; zersetzt sich bei 122° unter Gasentwicklung (O., *Soc.* **81**, 813). Liefert bei der Einw. von Chlor in alkalischer Lösung oder von wäßr. Chlorkalklösung in Eisessig 4.6-Dibrom-2-methyl-phenylchlornitramin (Bd. XII, S. 841) (O., *Soc.* **81**, 965, 968). — $Ba(C_7H_5O_2N_2Br_2)_2 + H_2O$. Platten. Schwer löslich in Wasser.

CH3 / ·NH·NO2 / Br· / ·Br bezw. CH3 / ·N:N(:O)·OH / Br· / ·Br

4.6-Dibrom-2-methyl-phenylchlornitramin $C_7H_5O_2N_2ClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NCl \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 841.

5-Nitro-2-nitramino-toluol, 4-Nitro-2-methyl-phenylnitramin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus salpetersaurem 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) und Acetanhydrid unter Kühlung (Hoff, *A.* **311**, 111). Durch Diazotierung von 5-Nitro-2-amino-toluol in Salzsäure, Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Kalilauge und Oxydation des entstandenen Isodiazotats mit alkal. Ferricyankaliumlösung (Seitz, Dissert. [Zürich 1895], S. 36, 38; Bamberger, Seitz, *B.* **30**, 1252, 1255). — Gelbe Nadeln. F: 103° (B., S.; H.). Wird durch längeres Stehen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig in der Kälte in 3.5-Dinitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 851) umgewandelt (S.; B., S.; H.). — $NaC_7H_6O_4N_3$. Goldgelbe Nadeln (B., S.). — $AgC_7H_6O_4N_3$. Gelber Niederschlag (B., S.).

CH3 / ·NH·NO2 / O2N· bezw. CH3 / ·N:N(:O)·OH / O2N·

4-Nitro-2-methyl-phenyl-aci-nitramin-methyläther $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Methyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 848) aus dem Silbersalz des 4-Nitro-2-methyl-phenylnitramins und Methyljodid in Äther (Seitz, Dissert. [Zürich 1895], S. 42; Bamberger, S., *B.* **30**, 1256). — Nadeln. F: 110° (S.; vgl. B., *B.* **30**, 1256 Anm. 1). Flüchtig mit Wasserdampf (B., S.).

Methyl-[4-nitro-2-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 848.

3.5 - Dinitro - 2 - nitramino - toluol, 4.6 - Dinitro-2-methyl - phenylnitramin $C_7H_6O_6N_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 10 g 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 726) und 60 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei —10° bis 0° (Zincke, Malkomesius, *A.* **339**, 219). — Gelbliche Krystalle (aus Benzin). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Verpufft heftig beim Erhitzen. — Wird durch Zinn und Salzsäure zu Triaminotoluol reduziert. Gibt mit Chlorkalk 4.6.4'.6'-Tetranitro-2.2'-dimethyl-azobenzol (S. 63). Liefert beim Erhitzen mit Phenol 3.5-Dinitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 851). — $NaC_7H_5O_6N_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Natronlauge), Nadeln (aus Aceton). — $AgC_7H_5O_6N_4$. Gelbes krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5O_6N_4)_2$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

CH3 / ·NH·NO2 / O2N· / ·NO2 bezw. CH3 / ·N:N(:O)·OH / O2N· / ·NO2

4.6 - Dinitro - 2 - methyl - phenyl - aci - nitramin - methyläther $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4.6-Dinitro-2-methyl-phenylnitramins und Methyljodid in Methylalkohol im Druckrohr bei 100° (Zincke, Malkomesius, *A.* **339**, 221). — Gelbliche Täfelchen (aus Alkohol). F: 72—73°.

Methyl - [4.6 - dinitro - 2 - methyl - phenyl] - nitramin $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 852.

Äthyl - [4.6 - dinitro - 2 - methyl - phenyl] - nitramin $C_9H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 852.

2. ***3 - [Nitrosohydroxylamino] - toluol, m - Tolylnitrosohydroxylamin*** $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Aus m-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 14) und salpetriger Säure (Bamberger, *B.* **28**, 248). — Glänzende Nadeln (aus Petroläther). F: 54—54,5°. Ziemlich leicht löslich in Petroläther, sehr leicht in Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln.

3. ***4-Nitramino-toluol, p-Tolylnitramin, p-Diazotoluolsäure*** $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* In geringer Menge, neben p-Toluidin, Acet-p-toluidid und 3-Nitro-4-amino-toluol, aus Acetanhydrid und p-Toluidinnitrat unter Eiskühlung (BAMBERGER, HOFF, *B.* **30**, 1252, 1258; HOFF, *A.* **311**, 103). Neben 3-Nitro-4-amino-toluol und p-Toluoldiazoniumnitrat (S. 501) bei der Einw. einer Lösung von Stickstoffpentoxyd auf die äther. Lösung von p-Toluidin unter Kühlung (H., *A.* **311**, 92). Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und alkal. Ferricyankalium (BAMBERGER; vgl. HOFF, *A.* **311**, 94). — Blättchen oder Nadeln (aus siedendem Petroläther). F: 52—53° (B., H.; H.). — Wird in äther. Lösung durch Chlorwasserstoff in 3-Nitro-4-amino-toluol umgelagert (H.). Liefert bei längerem Stehen mit Natriummethylat und Methyljodid in Methylalkohol Methyl-p-tolyl-nitramin (Bd. XII, S. 985) (PINNOW, *B.* **30**, 835). — $AgC_7H_7O_2N_2$. Gelblichweißer Niederschlag (H.). — $Ba(C_7H_7O_2N_2)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.).

Methyl-p-tolyl-nitramin $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 985.

p-Tolylsulfnitraminsäure $C_7H_8O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(SO_3H) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 985.

3.5-Dibrom-4-nitramino-toluol, 2.6-Dibrom-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_6O_2N_2Br_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 993) beim Versetzen in Eisessig mit Salpetersäure und dann mit Essigsäureanhydrid (ORTON, *Soc.* **81**, 807, 813). — Nadeln. F: 122—123° (Zers.). — $Ba(C_7H_5O_2N_2Br_2)_2 + H_2O$. Platten. In Wasser viel leichter löslich als die Bariumsalze der analogen Verbindungen.

[Formeln: CH_3; Br, Br; $NH \cdot NO_2$ bezw. CH_3; Br, Br; $N:N(:O) \cdot OH$]

2.6-Dibrom-4-methyl-phenylchlornitramin $C_7H_5O_2N_2ClBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot NCl \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 994.

2-Nitro-4-nitramino-toluol, 3-Nitro-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Bei der Oxydation von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Alkali (PINNOW, *B.* **30**, 836). — Schwach bräunliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 91,5—92,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und kaltem Benzol, sonst leicht löslich.

[Formeln: CH_3; NO_2; $NH \cdot NO_2$ bezw. CH_3; NO_2; $N:N(:O) \cdot OH$]

Methyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1000.

3-Nitro-4-nitramino-toluol, 2-Nitro-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_7O_4N_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Diazotierung von 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit, Behandlung der Diazoniumsalzlösung mit Natronlauge unter Eiskühlung und Oxydation des gebildeten Isodiazotats mit alkal. Ferricyankaliumlösung (VOSS, Dissert. [Zürich 1895], S. 40, 42; BAMBERGER, V., *B.* **30**, 1252, 1257). Aus salpetersaurem 3-Nitro-4-amino-toluol und Acetanhydrid unter Kühlung (HOFF, *A.* **311**, 112). — Hellgelbe Nadeln. F: 79° (B., V.), 79—80° (H.). — Wird durch Eisessig + konz. Schwefelsäure unter Kühlung (V.; B., V.) oder beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung (H.) in 3.5-Dinitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1009) umgelagert. — $AgC_7H_6O_4N_3$. Hellgelber Niederschlag (B., V.). — $Pb(C_7H_6O_4N_3)_2$. Eigelber Niederschlag (B., V.).

[Formeln: CH_3; NO_2; $NH \cdot NO_2$ bezw. CH_3; NO_2; $N:N(:O) \cdot OH$]

2-Nitro-4-methyl-phenyl-aci-nitramin-methyläther $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-nitramin (Bd. XII, S. 1006) bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des 2-Nitro-4-methyl-phenylnitramins in Äther (VOSS, Dissert. [Zürich 1895], S. 53; BAMBERGER, V., *B.* **30**, 1252, 1258). — Gelbes, mit Wasserdampf flüchtiges Öl.

Methyl-[2-nitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1006.

3.5-Dinitro-4-nitramino-toluol, 2.6-Dinitro-4-methyl-phenylnitramin $C_7H_6O_6N_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Eintragen von 5 g 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 723) in 35 ccm Salpetersäure (D: 1,48) bei —5° (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **339**, 230). — Farblose, stark bittere Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln außer Benzin. F: 104°. Verpufft beim Erhitzen. — $AgC_7H_5O_6N_4$. Blaßgelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

[Formeln: CH_3; O_2N, NO_2; $NH \cdot NO_2$ bezw. CH_3; O_2N, NO_2; $N:N(:O) \cdot OH$]

Methyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_8O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1012.

Äthyl-[2.6-dinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_9H_{10}O_6N_4 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1012.

Methyl-[2.3.6-trinitro-4-methyl-phenyl]-nitramin $C_8H_7O_8N_5 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1013.

4. ***4-[Nitrosohydroxylamino]-toluol, p-Tolylnitrosohydroxylamin*** $C_7H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Aus p-Tolylhydroxylamin (Bd. XV, S. 15) und salpetriger Säure (BAMBERGER, *B.* **28**, 246). Aus 4-Nitro-toluol und Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumäthylat (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **8** II, 29). Aus 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) durch Einw. der warmen wäßrigen Lösung von nitrohydroxylamin-saurem Natrium $Na_2N_2O_3$ (A., A., *R. A. L.* [5] **10** I, 167; *G.* **33** II, 243). — Nadeln (aus Petroläther). F: 59—59,5° (B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und heißem Petroläther (B.). — Geht mit salpetriger Säure wie auch spontan (beim kurzen Stehen im geschlossenen Gefäß) in p-Toluoldiazoniumnitrat (S. 501) über (B.).

5. ***ω-Nitramino-toluol, Benzylnitramin*** $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N:N(:O) \cdot OH$.

Methylbenzylnitramin $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. IV, S. 569.

Propylbenzylnitramin $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. IV, S. 571.

Methyl-[2-nitro-benzyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. IV, S. 569.

4-Nitro-benzylnitramin bezw. **4-Nitro-benzyl-aci-nitramin** $C_7H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:N(:O) \cdot OH$. *B.* Man trägt innerhalb $^1/_2$ Stde. 5 g Benzylurethan (Bd. XII, S. 1049) in 12 g (im Kältegemisch befindliche) höchst konzentrierte Salpetersäure ein, verdünnt mit Eiswasser, neutralisiert mit Soda und zieht das entstandene N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-urethan (Bd. XII, S. 1089) durch Schütteln mit Äther aus; in die über $CaCl_2$ entwässerte äther. Lösung leitet man trocknes Ammoniak, wodurch das Ammoniumsalz des Nitrobenzylnitramins gefällt wird (HANTZSCH, *B.* **31**, 181). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder aus Benzol). Schmilzt gegen 116° (H.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser (H.). Lichtbrechung in Essigester: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 404; **26**, 62. Verbindet sich mit Basen (H.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat das normale farblose Mononatriumsalz $NaC_7H_6O_4N_3$, mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat ein rotes amorphes Dinatriumsalz $(C_2H_5 \cdot O)(NaO)ON \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_2O_2Na$ das ziemlich schwer in Alkohol, sehr leicht in Wasser löslich ist, an feuchter Luft zerfließt und sich zersetzt; die daraus abgeschiedene freie Säure verharzt schnell und geht in 4-Nitro-benzoesäure über (HANTZSCH, KISSEL, *B.* **32**, 3142). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unter Stickstoffentwicklung 4-Nitro-benzoesäure (H.). Beim Eintragen in $90^0/_0$ige Schwefelsäure entstehen N_2O, 4-Nitro-benzylalkohol und 4-Nitro-benzylalkohol-sulfonsäure-(2 oder 3) (Bd. XI, S. 262) (H.). Beim Kochen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methylalkohol bildet sich Methyl-[4-nitro-benzyl]-nitramin (Bd. XII, S. 1088), beim Kochen des Silbersalzes mit Methyljodid der 4-Nitro-benzyl-aci-nitramin-methyläther (s. u.) (H.).

4-Nitro-benzyl-aci-nitramin-methyläther $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N:N(:O) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Kochen des Silbersalzes des 4-Nitro-benzylnitramins mit etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Methyljodid in absol. Äther (HANTZSCH, *B.* **31**, 182). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 115—116° unter Zersetzung; leicht löslich in Aceton und Essigester, schwer in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln (H.). Lichtbrechung in Essigester und in Aceton: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 404; **26**, 62. — Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure entweicht N_2O, und es bildet sich 4-Nitro-benzylalkohol (H.). Wird auch von alkoh. Kali schon in der Kälte in N_2O und 4-Nitro-benzylalkohol zerlegt (H.). Wird beim Erwärmen mit absolut-ätherischer Salzsäure in Methyl-[4-nitro-benzyl]-nitramin (Bd. XII, S. 1088) umgelagert (H.).

Methyl-[4-nitro-benzyl]-nitramin $C_8H_9O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1088.

Phenyl-[4-nitro-benzyl]-nitramin $C_{13}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1088.

N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-carbamidsäure-äthylester, N-Nitro-N-[4-nitro-benzyl]-urethan $C_{10}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NO_2$, s. Bd. XII, S. 1089.

6. ***ω-[Nitrosohydroxylamino]-toluol, Benzylnitrosohydroxylamin (Benzylisonitramin)*** $C_7H_8O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(:O):N \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 20 g salzsaurem N-Benzyl-hydroxylamin (Bd. XV,

S. 17) bei 0° mit einer Lösung von 9 g 90%igem Natriumnitrit (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 217). — Flache Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 77—78°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in Natronlauge und Soda (BE., K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 0°: $5,8 \times 10^{-6}$, bei 25°: $6,45 \times 10^{-6}$ (HANTZSCH, *B.* **35**, 267). — Bei der Einw. von Eisessig, besonders rasch in Gegenwart von Spuren rauchender Salpetersäure, entstehen Bisnitrosylbenzyl $(C_6H_5\cdot CH_2)_2N_2O_2$ (Bd. XV, S. 19), Benzaldoxim, Benzylacetat und Benzylnitrit [1]) (BE., K., *A.* **263**, 221, 344). Das Silbersalz des Benzylnitrosohydroxylamins gibt beim Behandeln mit Methyljodid in Äther den Benzylnitrosohydroxylamin-methyläther $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(O\cdot CH_3)\cdot NO$ (Bd. XV, S. 25) (BAMBERGER, *B.* **31**, 585 Anm.). Durch Einw. von Natriumäthylatlösung auf Benzylnitrosohydroxylamin und Kochen des entstandenen Natriumsalzes mit Benzylchlorid in Alkohol entsteht der Benzylisonitrosohydroxylamin-benzyläther (F: 58—59°) $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (s. u.) und in geringer Menge der isomere Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläther (F: 73—74°) $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NO$ (Bd. XV, S. 25) (BE., K., *A.* **263**, 218; LINDNER, *A.* **275**, 136). Gibt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion (BE., K.). — $NaC_7H_7O_2N_2$. Schmilzt bei 233—234° unter Zersetzung (LINDNER, *A.* **275**, 135). — $AgC_7H_7O_2N_2$. Niederschlag. Schmilzt bei 108—109° unter Zersetzung (LINDNER).

Benzylnitrosohydroxylamin-methyläther $C_8H_{10}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(O\cdot CH_3)\cdot NO$ s. Bd. XV, S. 25.

Benzylisonitrosohydroxylamin-benzyläther (F: 58—59°) (zur Bezeichnung vgl. BAMBERGER, *B.* **31**, 577) $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(:O):N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. LINDNER, *A.* **275**, 143. — *B.* Durch Einw. von Natriumäthylatlösung auf Benzylnitrosohydroxylamin (S. 673) und Kochen des entstandenen Natriumsalzes mit Benzylchlorid in Alkohol (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 218), neben geringen Mengen des Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläthers (F: 73—74°) (Bd. XV, S. 25) (LINDNER, *A.* **275**, 135, 136). — Blättchen (aus Äther durch Petroläther oder aus verd. Alkohol). F: 58—59° (B., K.). Unlöslich in Alkalien (L.). Mol.-Refraktion und -Dispersion in Essigester: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 402, 404; **26**, 62. — Läßt sich nicht in den isomeren Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläther (F: 73—74°) (Bd. XV, S. 25) überführen (L.). Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol nur sehr schwierig angegriffen und durch Natriumamalgam in siedendem Alkohol fast gar nicht verändert (L.). Bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstehen Benzylamin, Stickstoffoxyde und wahrscheinlich Benzyljodid (L.). Verändert sich nicht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung; beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure im Druckrohr auf 120—130° entstehen Benzylchlorid und N-Benzyl-hydroxylamin neben Stickstoffoxyden und anderen Produkten (L.). Wird durch konz. Schwefelsäure leicht zersetzt (HANTZSCH, *B.* **31**, 184). Bleibt beim Kochen mit Alkohol und etwas Natriumäthylat fast unverändert (L.). Reagiert nicht mit Benzoylchlorid und Phenylisocyanat (L.). Zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (B., K.; vgl. L., *A.* **275**, 144).

Benzylnitrosohydroxylamin-benzyläther (F: 73—74°) $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NO$ s. Bd. XV, S. 25.

2-Chlor-benzylnitrosohydroxylamin $C_7H_7O_2N_2Cl = C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $C_6H_4Cl\cdot CH_2\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Beim Vermischen der auf 0° abgekühlten 3%igen Lösungen von salzsaurem N-[2-Chlor-benzyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 25) und der berechneten Menge Natriumnitrit (BEHREND, NISSEN, *A.* **269**, 397). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 48—49°. — Zerfällt leicht, besonders durch Spuren roter rauchender Salpetersäure enthaltenden Eisessig, in Bisnitrosyl-o-chlor-benzyl $(C_6H_4Cl\cdot CH_2)_2N_2O_2$ (Bd. XV, S. 25); daneben entstehen wahrscheinlich das Nitrit und Acetat des 2-Chlor-benzylalkohols.

4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin (4-Nitro-benzylisonitramin) $C_7H_7O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem N-[4-Nitro-benzyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 27) in 600—800 ccm Wasser bei +10° mit einem geringen Überschuß von Natriumnitrit (BEHREND, KÖNIG, *A.* **263**, 340). — Flache Nadeln. Beginnt bei 120° zu sintern und schmilzt bei 125—128°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Äther und Chloroform (B., K.). — Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit einer Spur rauchender Salpetersäure entstehen Bisnitrosyl-p-nitro-benzyl $(O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2N_2O_2$ (Bd. XV, S. 27), 4-Nitro-benzylacetat (Bd. VI, S. 451) und wahrscheinlich 4-Nitro-benzylnitrit (B., K.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht unter Entwicklung von N_2O 4-Nitro-benzylalkohol (HANTZSCH, *B.* **31**, 184). Beim Erwärmen des Natriumsalzes oder besser des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther im Wasserbade entsteht als Hauptprodukt 4-Nitro-benzylisonitrosohydroxylamin-methyläther (F: 145—146°)

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BAMBERGER, *B.* **44**, 3066 Anm. 7.

(s. u.) und daneben in sehr geringer Menge der isomere 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin-methyläther (F: 26°) (Bd. XV, S. 28) (H., *B.* **31**, 182).

4 - Nitro - benzylisonitrosohydroxylamin - methyläther (F: 145—146°) (von HANTZSCH, *B.* **31**, 183 auch **4 - Nitro - benzylisonitramin - methyläther** genannt) $C_8H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(:O):N\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **31**, 177. — *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen von 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin-methyläther (F: 26°) (Bd. XV, S. 28) aus 4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin, wenn man dessen Silbersalz mit Methyljodid in Äther in der Wärme behandelt (HANTZSCH, *B.* **31**, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°; schwer löslich in Alkohol (H.). Mol.-Refraktion und -Dispersion in Aceton: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 401, 404; **26**, 62. — Konz. Schwefelsäure spaltet unter Bildung von Stickoxydul und 4-Nitro-benzylalkohol (H.). Gibt mit alkoh. Kali oder Ammoniak eine tiefviolette Lösung (H.). Gibt nicht die Nitrosoreaktion mit Phenol und Schwefelsäure (H.).

4-Nitro-benzylnitrosohydroxylamin-methyläther (F: 26°) $C_8H_9O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(O\cdot CH_3)\cdot NO$ s. Bd. XV, S. 28.

3. **e s o - N i t r a m i n o - p - x y l o l , 2.5 - D i m e t h y l - p h e n y l n i t r a m i n** $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_3\cdot N:N(:O)\cdot OH$.

3.5 - Dinitro - 2 - nitramino-p-xylol, 4.6-Dinitro - 2.5 - dimethyl - phenylnitramin $C_8H_8O_6N_4$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Eintragen von 20 g 5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 736) in 140 ccm Salpetersäure(D: 1,51) bei —5°, neben 3.5-Dinitro-p-xylol-diazoniumnitrat-(2) (ZINCKE, ELLENBERGER, *A.* **339**, 207). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 130° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, schwer in Wasser. — Wird durch Kochen mit Phenol in 4.6-Dinitro-2.5-dimethyl-anilin (3.5-Dinitro-2-amino-p-xylol, Bd. XII, S. 1141) übergeführt. Gibt mit Nitrit in Gegenwart von Säure 3.5-Dinitro-p-xylol-diazoniumsalz-(2), das beim Kochen seiner Lösung in 5.7-Dinitro-6-methyl-indazol (Syst. No. 3474) übergeht; diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen des Nitramins mit 35%iger Salpetersäure. — $KC_8H_7O_6N_4$. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch CO_2 nicht zerlegt. — Silbersalz. Nadeln (aus viel heißem Wasser).

CH₃ / ·NH·NO₂ / O₂N· / ·NO₂ / CH₃ bezw. CH₃ / ·N:N(:O)·OH / O₂N· / ·NO₂ / CH₃

4. **5 - N i t r a m i n o - p s e u d o c u m o l , 2.4.5 - T r i m e t h y l - p h e n y l n i t r a m i n , D i a z o p s e u d o c u m o l s ä u r e** $C_9H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Stickstoffpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff in die äther. Lösung von Pseudocumidin (Bd. XII, S. 1150) unter Kühlung, neben 3-Nitro-2.4.5-trimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1158) und 2.4.5-Trimethyl-benzoldiazoniumnitrat (BAMBERGER, HOFF, *B.* **28**, 400; HOFF, *A.* **311**, 96). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86,5—87° (B., H.; H.). — $AgC_9H_{11}O_2N_2$. Krystalle (aus heißem Wasser) (H.). — $Ba(C_9H_{11}O_2N_2)_2$. Nadeln (aus heißem Wasser) (H.).

CH₃ / ·CH₃ / O₂N·HN· / CH₃ bezw. CH₃ / ·CH₃ / HO·(O:)N:N· / CH₃

3. Verbindung $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

2 - N i t r a m i n o - n a p h t h a l i n , β - N a p h t h y l n i t r a m i n , β - D i a z o n a p h t h a l i n s ä u r e $C_{10}H_8O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_{10}H_7\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Bei der Oxydation von Natrium-β-naphthalinisodiazotat (S. 512) mit alkal. Ferricyankaliumlösung (BÖCKING, Dissert. [Basel 1894], S. 19, 33; BAMBERGER, *B.* **27**, 682; BAM., BÖCKING, *B.* **30**, 1252, 1262). — Fettglänzende Blättchen (aus heißem Benzol). F: 131,5—136° (je nach der Art des Erhitzens) (BAM., BÖ.). — Wird durch konz. Schwefelsäure + Eisessig in 1-Nitro-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1313) umgewandelt (BÖ.; BAM., BÖ.). — $NaC_{10}H_7O_2N_2$. Krystalle (aus Alkohol) (BAM., BÖ.). — $AgC_{10}H_7O_2N_2$. Krystallinischer Niederschlag (BAM., BÖ.).

β - Naphthyl - aci - nitramin - methyläther, β-Diazonaphthalinsäure-methyläther $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N:N(:O)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des β-Naphthylnitramins und Methyljodid in Äther (BÖCKING, Dissert. [Basel 1894], S. 37; BAMBERGER, BÖ., *B.* **30**, 1252, 1263). — Tafeln. F: 40°.

Methyl-β-naphthyl-nitramin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_{10}H_7\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XII, S. 1308.

4. Verbindung $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

α-[Nitrosohydroxylamino]-diphenylmethan, Benzhydrylnitrosohydroxylamin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $(C_6H_5)_2CH\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in der 50fachen Menge Wasser in die eiskalte Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem N-Benzhydryl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 32) in der 40 fachen Menge Wasser (PLATNER, *A.* 278, 366). — Krystalle. F: 84—85°. Leicht löslich in Äther. Beim Stehen der äther. Lösung, rascher beim Versetzen der äther. Lösung mit etwas rauchender Salpetersäure entstehen Bisnitrosylbenzhydryl (s. u.) und Benzhydrol.

Bisnitrosylbenzhydryl $C_{26}H_{22}O_2N_2 = [(C_6H_5)_2CH]_2N_2O_2$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Benzhydrylnitrosohydroxylamin mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure (PLATNER, *A.* 278, 367). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 118—120°. Schwer löslich, außer in Chloroform. Wird durch mehrtägiges Stehen mit alkoh. Kali in Benzophenonoxim (Bd. VII, S. 416) umgewandelt. Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

B. Verbindungen, die zweimal die Gruppe N_2O_2H enthalten.

Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4N_4$.

1. **1.3-Bis-nitramino-benzol(?), m-Phenylendinitramin(?)** $C_6H_6O_4N_4 = C_6H_4(NH\cdot NO_2)_2$(?) bezw. $C_6H_4[N:N(:O)\cdot OH]_2$(?). *B.* In geringen Mengen beim Behandeln einer alkoh. Lösung von salpetersaurem m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) mit $AlCl_3$ in der Wärme (GABUTTI, *C.* 1902 I, 716). — Schwach gelbgefärbtes Öl von charakteristischem, nicht angenehmem Geruch und von stark saurer Reaktion. Kp: 90°. Explodiert äußerst heftig. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

[6 - Brom - 2.4 - dinitro - phenylen - (1.3)] - bis - methylnitramin $C_8H_7O_8N_6Br = (O_2N)_2C_6HBr[N(CH_3)\cdot NO_2]_2$ s. Bd. XIII, S. 60.

[2.4.6 - Trinitro - phenylen - (1.3)] - bis - methylnitramin $C_8H_7O_{10}N_7 = (O_2N)_3C_6H[N(CH_3)\cdot NO_2]_2$ s. Bd. XIII, S. 61.

[2.4.6-Trinitro-phenylen-(1.3)]-bis-äthylnitramin $C_{10}H_{11}O_{10}N_7 = (O_2N)_3C_6H[N(C_2H_5)\cdot NO_2]_2$ s. Bd. XIII, S. 61.

2. **ω.ω-Bis-[nitrosohydroxylamino]-toluol, Benzal-bis-nitrosohydroxylamin (Benzaldiisonitramin)** $C_7H_8O_4N_4 = C_6H_5\cdot CH[N(OH)\cdot NO]_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH[N(:O):N\cdot OH]_2$ s. Bd. VII, S. 232.

C. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Oxosauerstoff enthalten.

1. N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen.

a) N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$.

N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$.

1. ***N_2O_2H-Derivate des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(2) (p-Menthanons-(2))*** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 34).

1-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthanon-(2), 1-[Nitrosohydroxylamino]-tetrahydrocarvon, Tetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}O_3N_2 =$ $ON\cdot(HO)N{>}C(CH_3){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO-CH_2}}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ bezw. $HO\cdot N:(O:)N{>}C(CH_3){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CO-CH_2}}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$.

B. Entsteht neben anderen Verbindungen bei $^1/_2$-stdg. Schütteln von 5 g Bisnitrosotetrahydrocarvon (Bd. VII, S. 34) mit 25 g frisch bereitetem Äther-Chlorwasserstoff unter Kühlung (BAEYER, *B.* **28**, 1588; BAEYER, OEHLER, *B.* **29**, 33). — Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 82° unter Zersetzung; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda, unlöslich in $NaHCO_3$ (B., OE.).

8-Brom-1-[nitrosohydroxylamino]-p-menthanon-(2), Bromtetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{17}O_3N_2Br$ = $\frac{CH_3}{ON\cdot(HO)N}\!>\!C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CO-CH_2}\!>\!CH\cdot CBr(CH_3)_2$ bezw. $(HO\cdot N{:})(O{:})\overset{CH_3}{N}\!>\!C\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CO-CH_2}\!>\!CH\cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Bei kurzem Stehen von 1 Tl. Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure (S. 681) und 15 Tln. mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig; man fällt durch Eis (BAEYER, *B.* **29**, 17). — Tafeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 130° unter Zersetzung. Liefert mit alkoh. Kali Caronbisnitrosylsäure (S. 678).

2. ***N_2O_2H-Derivate des 1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanons-(3) (p-Menthanons-(3))*** $C_{10}H_{18}O$ = $(CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 38).

4-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthanon-(3), 4-[Nitrosohydroxylamino]-menthon, Menthonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}O_3N_2$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2-CO}\!>\!C\!<\!\frac{CH(CH_3)_2}{N(OH)\cdot NO}$ bezw. $CH_3\cdot HC\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2-CO}\!>\!C\!<\!\frac{CH(CH_3)_2}{N(:O):N\cdot OH}$. *B.* Entsteht neben 4-Chlor-p-menthanon-(3) (Bd. VII, S. 44) beim Eintragen von 1 Tl. Bisnitroso-[l-menthon] (Bd. VII, S. 40) in 7 Tle. bei 0° mit HCl gesättigten absoluten Alkohol unter Kühlung (BAEYER, *B.* **28**, 1587). — Krystallinisch. Das Silbersalz zersetzt sich unter Entwicklung von Stickoxyd, Abscheidung von Silber und Bildung von Bisnitrosomenthon (ANGELI, CASTELLANA, FERRERO, *R. A. L.* [5] **18** II, 41).

8-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthanon-(3), 8-[Nitrosohydroxylamino]-menthon, Pulegonnitrosohydroxylamin $C_{10}H_{18}O_3N_2$ =
$CH_3\cdot HC\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2-CO}\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw.
$CH_3\cdot HC\!<\!\frac{CH_2\cdot CH_2}{CH_2-CO}\!>\!CH\cdot C(CH_3)_2\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Aus salzsaurem Pulegonhydroxylamin (Bd. XV, S. 41) durch Natriumnitrit in verd. Lösung unter Eiskühlung (CUSMANO, *G.* **39** II, 462). — Weiße Krystalle (aus Methylalkohol + Wasser). Schmilzt gegen 35° unter Zersetzung zu einer azurblauen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin. Löslich in Ammoniak und Sodalösung. Die ätherische und die alkoholische Lösung färben sich mit $FeCl_3$ rot. — In trocknem Zustand zersetzt sich die Verbindung allmählich unter Gasentwicklung und Abscheidung von Wasser und einem Öl, aus dem sich allmählich 8-Nitromenthon (Bd. VII, S. 45) abscheidet, und das auch 8-Nitroso-menthon (Bd. VII, S. 45) und Pulegon (Bd. VII, S. 81) enthält. In sehr verd. Alkali erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur Entwicklung von N_2O und Bildung von Pulegon.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_5$ = $(CH_3)[HO_2N_2\cdot(CH_3)_2C]C_6H_8{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Pulegonnitrosohydroxylamin und essigsaurem Semicarbazid in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (CUSMANO, *G.* **39** II, 464). — Schwach gelbliche Prismen. F: 165°. Löslich in Sodalösung und in verdünnten Mineralsäuren.

b) N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O$.

N_2O_2H-Derivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$.

1. ***N_2O_2H-Derivat des 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexanons-(3) (p-Menthen-(4(8))-ons-(3))*** $C_{10}H_{16}O$ = $(CH_3)[(CH_3)_2C{:}]C_6H_7O$ (Bd. VII, S. 81).

2-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthen-(4(8))-on-(3), Pulegonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}O_3N_2$ = $CH_3\cdot HC\!<\!\frac{CH_2 \text{———————} CH_2}{CH[N(OH)\cdot NO]\cdot CO}\!>\!C{:}C(CH_3)_2$ bezw.
$CH_3\cdot HC\!<\!\frac{CH_2 \text{———————} CH_2}{CH[N(:O):N\cdot OH]\cdot CO}\!>\!C{:}C(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben einer bei 124—125° schmelzenden chlorhaltigen Verbindung, aus Bisnitrosopulegon (Bd. VII, S. 83) und 7 Tln.

bei 0^0 mit Chlorwasserstoff gesättigtem Äther (BAEYER, PRENTICE, *B.* **29**, 1082). — Nadeln (aus kochendem Ligroin). F: 115—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin.

2. ***N_2O_2H-Derivat des 3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanons-(2) (Carons)*** $C_{10}H_{16}O = (CH_3)_3C_7H_7O$ (Bd. VII, S. 91).

3-[Nitrosohydroxylamino]-3.7.7-trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanon-(2), Caronbisnitrosylsäure $C_{10}H_{16}O_3N_2$ = $ON\cdot(HO)N\cdot(CH_3)C\cdot CO\cdot CH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$ $>C(CH_3)_2$ bezw. $(HO\cdot N{:})(O{:})N\cdot(CH_3)C\cdot CO\cdot CH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot CH$ $>C(CH_3)_2$. *B.* Man übergießt unter Eiskühlung 1 g gepulvertes aktives Bisnitrosocaron (Bd. VII, S. 91) mit 5 g bei 0^0 mit Chlorwasserstoff gesättigtem, absolutem Alkohol und schüttelt bis zur Lösung; man fällt mit Eis, extrahiert mit Äther, schüttelt die äther. Lösung mit Natronlauge und fällt den alkal. Auszug durch Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **28**, 643). — Lange Prismen oder gedrungene glasglänzende Krystalle (aus Äther + Ligroin). Schmilzt bei 80—90° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin; leicht löslich in Natronlauge, löslich in Sodalösung (B., *B.* **28**, 643). — Bildet beim Behandeln in Sodalösung mit Natriumhypochlorit das Bisnitrosocaron zurück (B., *B.* **28**, 1602). Beim Einleiten von Wasserdampf in die alkoh. Lösung entsteht Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure (S. 681) (B., *B.* **29**, 16). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (B., *B.* **28**, 643).

c) N_2O_2H-Derivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

2-[Nitrosohydroxylamino]-benzaldehyd, 2-Formyl-phenylnitrosohydroxylamin $C_7H_6O_3N_2$, s. nebenst. Formeln. *B.* Neben anderen Produkten beim Eintragen von 1,75 g fein pulverisiertem Natriumnitrit in eine auf ca. —16° abgekühlte Lösung von 3 g Anthranil (Syst. No. 4195) in 37 g 23%iger Salzsäure (BAMBERGER, LUBLIN, *B.* **42**, 1689). Bei der Reduktion von 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) mit Zinkstaub in Gegenwart von Amylnitrit (BAM., FODOR, *B.* **42**, 2573) in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung (BAUDISCH, *B.* **45** [1912], 3429). — Weiße geruchlose Nadeln. Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 52,5° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser unter Zersetzung, sehr leicht löslich in Ätzlaugen, Carbonaten und Ammoniak (BAM., L.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren, selbst unter Lichtabschluß, unter schwacher Bräunlichfärbung (BAM., L.). Gibt beim Stehen mit Alkohol und etwas Wasser bei —8° bis —10° o.o'-Azoxybenzaldehyd (S. 640) (BAM., L.). Gibt man zu einer wäßr. Lösung etwas verd. Mineralsäure und Äther, fügt dann stark verdünnte Eisenchloridlösung hinzu und schüttelt durch, so nimmt die Ätherschicht eine gelbbraune bis dunkelrotbraune Farbe an (BAM., L.). Wird durch Mineralsäuren schon in der Kälte zersetzt; dabei entsteht 2-Nitroso-benzaldehyd (BAM., F.) und Benzaldehyd-diazoniumsalz-(2), das mit β-Naphthol einen sich leicht in 2-Oxynaphthyl-indazolon $C_6H_4<^{NH}_{CO}>N\cdot C_{10}H_6\cdot OH$ (Syst. No. 3567) umlagernden Azofarbstoff liefert (BAM., L.). — $KC_7H_5O_3N_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem, sehr wenig in kaltem Alkohol; sehr leicht löslich in Wasser; wird an der Luft schwach gelblich; färbt feucht die Haut dunkelgrasgrün (BAM., L.). — Cuprisalz. Bläulichgrauer Niederschlag (BAM., L.). — $AgC_7H_5O_3N_2$. Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser unter teilweiser Zersetzung (BAM., L.). — $Pb(C_7H_5O_3N_2)_2$. Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (BAM., L.). — Bariumsalz. Weiße Rosetten (aus Wasser) (BAM., L.). — Mercurisalz. Weiße Nadeln (aus Wasser) (BAM., L.). — Eisensalz. Ockergelber Niederschlag; in Äther, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln rotbraun löslich (BAM., L.). — Kobaltsalz. Helle Fällung, rot löslich in überschüssiger Kobaltsalzlösung; die Lösung scheidet bald strohgelbe Nädelchen aus, die in Äther unlöslich sind (BAM., L.). — Nickelsalz. Hellgrauer Niederschlag, in Äther bräunlichgelb löslich (BAM., L.).

CHO-C₆H₄-N(OH)·NO bezw. CHO-C₆H₄-N(:O):N·OH

4-Nitro-phenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_4N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $O_2N\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot N({:}O){:}N\cdot OH$. *B.* Durch Eintragen der wäßr. Lösung von salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes des 2-[Nitrosohydroxylamino]-benzaldehyds bei 0° (BAMBERGER, LUBLIN, *B.* **42**, 1700). — Hellorangerote Flocken

(aus Aceton + Wasser). F: 171° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, leicht in Aceton; zersetzt sich beim Kochen der Lösungen. Löslich in Natronlauge mit fuchsinroter Farbe, aus der Lösung durch Säuren wieder fällbar.

2. N_2O_2H-Derivate der Dioxo-Verbindungen.

a) N_2O_2H-Derivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_2$.

α-[Nitrosohydroxylamino]-α-benzoyl-aceton (Isonitraminobenzoylaceton) $C_{10}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Man leitet Stickoxyd in eine alkoh. Lösung von Benzoylaceton, die mit 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzt ist (W. TRAUBE, *A.* **300**, 105, 126). — $NaC_{10}H_9O_4N_2$. Krystalle (aus Wasser durch Alkohol).

b) N_2O_2H-Derivate einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-20}O_2$.

1-Nitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) (S. 540) und Natriumhypochlorit in wäßr. Lösung bei 0° (Höchster Farbw., D. R. P. 156803; *C.* **1905** I, 313). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 193° (Zers.). In heißem Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aceton. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Gibt mit Schwefelnatrium 1-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 177). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° entsteht 4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon (s. u.). — $NaC_{14}H_7O_4N_2 + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln.

4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 1-Nitramino-anthrachinon (s. o.) und Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (Höchster Farbw., D. R. P. 156803; *C.* **1905** I, 313). — Hellbraunes krystallinisches Pulver. Verpufft bei 117°. In Wasser unlöslich. Löst sich in Natronlauge braun, in konz. Schwefelsäure gelbbraun. — Gibt mit Schwefelnatrium 1.4-Diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 197).

3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 191) und (mit etwas Harnstoff versetzter) Salpetersäure (D: 1,50) unterhalb 0°, neben 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon (s. u.) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4431; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; *Frdl.* **7**, **179**, 181; *C.* **1904** I, 70). — Hellgelbes Pulver. Verpufft je nach Art des Erhitzens zwischen 180° und 191°; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in ca. 100 Tln. kaltem Aceton, in Nitrobenzol, löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Erhitzen in Dunkelviolett übergeht (SCHO., SCHN., E.). Löslich in Alkalien, auch Alkaliacetat mit braunroter Farbe (SCHO., SCHN., E.). — Gibt mit Phenol in konz. Schwefelsäure 3-Nitro-2-amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 196) (SCHO., SCHN., E.; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148109; *Frdl.* **7**, 182; *C.* **1904** I, 230). Durch Einleiten von gasförmiger salpetriger Säure in die salpetersaure Lösung, Anrühren der erhaltenen Flüssigkeit mit Alkohol und Kochen entsteht 3-Nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) (SCHO., SCHN., E.). — $NaC_{14}H_6O_6N_3$. Orangerote Krystalle. Zersetzungspunkt: 245° (SCHO., SCHN, E.).

1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon $C_{14}H_6O_8N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 2-Amino-anthrachinon mit Salpetersäure (D: 1,52) bei 35—40°, neben 3-Nitro-2-nitramino-1-oxy-anthrachinon (S. 681) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4437). — Hellgelbe Nadeln. Verpuffungspunkt: 99°. In organischen Lösungsmitteln gelbrot löslich. Löslich in ca. 10 Tln. Aceton. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erhitzen violett. — Liefert mit Phenol in konz. Schwefelsäure 1.3-Dinitro-2-amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 197).

1.5-Dinitramino-anthrachinon $C_{14}H_8O_6N_4 = O_2N\cdot HN\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO\cdot(O:)N:N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Natriumhypochloritlösung auf die wäßr. Lösung von Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat-(1.5) (S. 540) bei 0°

(Höchster Farbw., D. R. P. 156803; *C.* **1905** I, 313). — Verpufft bei 203°. — Liefert bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° 4.8-Dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (s. u.). — $Na_2C_{14}H_6O_6N_4$ (bei 150°). Goldgelbe Nadeln. Wird beim Erhitzen nach Verlust des Krystallwassers rot und zersetzt sich dann.

2.4.6.8 - Tetrabrom - 1.5 - dinitramino - anthrachinon $C_{14}H_4O_6N_4Br_4 = O_2N\cdot HN\cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO\cdot(O:)N:N\cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 209) und farbloser Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung mit Kältegemisch (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4445; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 70). — Rhomboedrische Täfelchen. Verpufft bei 166°; unlöslich in den üblichen organischen Solvenzien, ziemlich leicht löslich in verd. Natronlauge, schwerer in Ammoniak (SCHO., SCHN., E.). — Mit Phenol und wenig konz. Schwefelsäure entsteht schon in der Kälte eine purpurne Färbung, mit Anilin entsteht ein grüner Farbstoff (SCHO., SCHN., E.). Liefert mit siedender alkoholischer Salzsäure 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon zurück (SCHO., SCHN., E.; B. A. S. F., D. R. P. 148109; *C.* **1904** I, 230).

4.8 - Dinitro - 1.5 - dinitramino - anthrachinon $C_{14}H_6O_{10}N_6 = O_2N\cdot HN\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO\cdot(O:)N:N\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 1.5-Dinitramino-anthrachinon (S. 679) mit Salpetersäure (D: 1,5) bei 0° (Höchster Farbw., D. R. P. 156803; *C.* **1905** I, 313). — Krystallinisches, hellbraunes Pulver. Verpufft bei 134°. In Wasser unlöslich. In konz. Schwefelsäure schwer löslich mit roter Farbe. — Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium entsteht 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 217).

2.6 - Dibrom - 4.8 - dinitro - 1.5 - dinitramino - anthrachinon $C_{14}H_4O_{10}N_6Br_2 = O_2N\cdot HN\cdot C_6HBr(NO_2)(CO)_2C_6HBr(NO_2)\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO\cdot(O:)N:N\cdot C_6HBr(NO_2)(CO)_2C_6HBr(NO_2)\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 208) und farbloser Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4441; SCHOLL, KRIEGER, *B.* **37**, 4682; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; *C.* **1904** I, 70). — Rautenförmige Krystalle. Verpuffungspunkt: 142—143°; schwer löslich in siedendem Aceton und Eisessig, fast unlöslich in den übrigen, niedrig siedenden gebräuchlichen Mitteln; in konz. Schwefelsäure gelb löslich (SCHO., SCHN., E.). — Das Ammoniumsalz wird von Schwefelwasserstoff oder Phenylhydrazin zu 2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetraamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 219) reduziert (SCHO., KR., *B.* **37**, 4684). 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Cumol oder Phenol (B. A. S. F., D. R. P. 148109; *C.* **1904** I, 230), oder beim Rühren mit Phenol in konz. Schwefelsäure bei gewöhnl. Temperatur (SCHO., SCHN., E.) 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 211). Beim Kochen mit Anilin entsteht ein Gemisch von 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 219), Azophenin (Bd. XIV, S. 140) und geringen Mengen 4.8-Bis-benzoldiazoamino-3.7-dibrom-1.5-dianilino-anthrachinon (S. 733); letztere Verbindung entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen mit Anilin auf 100° neben etwas 4 - Amino - azobenzol (S. 307); p-Toluidin wirkt wie Anilin; siedendes Dimethylanilin dagegen liefert 1.5-Bis-[4-dimethylamino - benzolazoxy] - 2.6 - dibrom - 4.8 - dinitro - anthrachinon (S. 655) (SCHO., KR., *B.* **37**, 4686). — $(NH_4)_2C_{14}H_2O_{10}N_6Br_2$. Rotbraune Spindeln (aus Wasser). Verpufft bei 187° (SCHO., SCHN., E.). — $Na_2C_{14}H_2O_{10}N_6Br_2$. Rotbraune Krystalle (aus wenig heißem Wasser). Verpufft beim raschen Erhitzen, verkohlt beim langsamen Erhitzen oberhalb 210°; schwer löslich (SCHO., SCHN., E.). — $K_2C_{14}H_2O_{10}N_6Br_2$. Braunviolett; schwer löslich (SCHO., SCHN., E.). — Silbersalz. Ziegelrotes, auch in heißem Wasser unlösliches krystallinisches Pulver (SCHO., SCHN., E.). — Bariumsalz. Gelbbraune Krystallspindeln; schwer löslich (SCHO., SCHN., E.). — Bleisalz. Ziegelrotes, in heißem Wasser unlösliches krystallinisches Pulver (SCHO., SCHN., E.).

2.4.6.8 - Tetranitro - 1.5 - dinitramino - anthrachinon $C_{14}H_4O_{14}N_8 = O_2N\cdot HN\cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO\cdot(O:)N:N\cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. 1.5-Diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 203) in 10 Tle. farbloser Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4446). Beim Eingießen einer Lösung von 1 Tl. 1.5-Diamino-anthrachinon in 10 Tln. 66%iger Schwefelsäure in 10 Tle. rauchender Salpetersäure unter Kühlung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; *Frdl.* **7**, 179; *C.* **1904** I, 70). — Krystallinisches gelbes Pulver (aus Aceton + Methylalkohol). Verpufft bei gelindem Erhitzen (SCHO., SCHN., E.). Leicht löslich in Eisessig und Aceton (SCHO., SCHN., E.), ziemlich löslich in Wasser mit braungelber Farbe, löslich in Benzol mit braunroter, in Alkohol mit brauner Farbe. Löst sich in Soda olivbraun, in Natronlauge braun, in konz. Schwefelsäure ziegelrot, unter Borsäurezusatz trübe bordeauxfarben (B. A. S. F.). — Gibt, mit etwas Eisessig angerührt, bei der Einw. von Phenol in konz. Schwefelsäure 2.4.6.8 - Tetranitro - 1.5 - diamino - anthrachinon (Bd. XIV, S. 211) (SCHO., SCHN., E.).

D. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Hydroxyl und Oxosauerstoff enthalten.

1. N_2O_2H-Derivat einer Oxy-oxo-Verbindung mit 2 Sauerstoffatomen.

1-[Nitrosohydroxylamino]-p-menthanol-(8)-on-(2), Oxytetrahydrocarvonbisnitrosylsäure $C_{10}H_{18}O_4N_2 = \frac{CH_3}{ON\cdot(HO)N}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CO—CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$ bezw. $\frac{CH_3}{(HO\cdot N:)(O:)N}>C<\frac{CH_2\cdot CH_2}{CO—CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in die alkoh. Lösung von Caronbisnitrosylsäure (S. 678) (BAEYER, *B.* **29**, 16). — Täfelchen (aus Methylalkohol + Wasser). Schmilzt bei 184° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Äther. Löslich in Alkalien und Soda. — Bei der Einw. von mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig entsteht Bromtetrahydrocarvonbisnitrosylsäure (S. 677).

2. N_2O_2H-Derivat einer Oxy-oxo-Verbindung mit 3 Sauerstoffatomen.

3-Nitro-2-nitramino-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_7N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Neben 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon (S. 679) aus 2-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 191) und Salpetersäure (D: 1,52) bei 35—40° (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4439). —

I. [Anthrachinon mit OH, ·NH·NO₂, ·NO₂; CO, CO] II. [Anthrachinon mit OH, ·N:N(:O)·OH, ·NO₂; CO, CO]

Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). Verpufft bei 234°. Schwer löslich in heißem Wasser mit roter Farbe; löst sich fuchsinrot in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak. Wird durch konz. Schwefelsäure und Phenol bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

E. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Carboxyl enthalten.

N_2O_2H-Derivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. N_2O_2H-Derivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

3.5-Dinitro-2-methylnitramino-benzonitril, Methyl-[4.6-dinitro-2-cyan-phenyl]-nitramin $C_8H_5O_6N_5$ (Formel III) s. Bd. XIV, S. 383.

III. [Benzol mit CN, ·N(CH₃)·NO₂, ·NO₂, O₂N·] IV. [Benzol mit CN, ·N(C₂H₅)·NO₂, ·NO₂, O₂N·]

3.5-Dinitro-2-äthylnitramino-benzonitril, Äthyl-[4.6-dinitro-2-cyan-phenyl]-nitramin $C_9H_7O_6N_5$ (Formel IV) s. Bd. XIV, S. 383.

2. N_2O_2H-Derivat der 2-Methyl-benzoesäure $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 462).

2-Nitraminomethyl-benzoesäure $C_8H_8O_4N_2 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. Über eine Säure, die vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. den Artikel Nitrophthalimidin $C_8H_6O_3N_2 = C_6H_4<\frac{CO}{CH_2}>N\cdot NO_2$ (?), Syst. No. 3183.

3. N_2O_2H-Derivate der β-Phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 508).

β-[Nitrosohydroxylamino]-β-phenyl-propionsäure, β-[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $C_6H_5\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Beim Eintröpfeln von Natriumnitritlösung in die Lösung von β-Hydroxylamino-β-phenyl-propionsäure (Bd. XV, S. 54) in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung (POSNER, *B.* **39**, 3524). — Farbloses krystallinisches Pulver. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 133°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Petroläther, leicht in heißem Benzol. — Geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder in Benzollösung sehr leicht in 2-Oxy-3-phenyl-isoxazolidon-(5) $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC{-}{-}CH_2 \\ HO\cdot N\cdot O\cdot CO \end{array}$ (Syst. No. 4278) über.

α-[Nitrosohydroxylamino]-β-phenyl-propionsäure, α-[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure (α-Isonitramino-β-phenyl-propionsäure) $C_9H_{10}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von Stickstoffoxyd in die mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat versetzte alkoholische Lösung von Benzylacetessigester (Bd. X, S. 710) und Behandeln des Produkts mit Natronlauge (W. TRAUBE, *B.* **28**, 1794). — Krystalle (aus Wasser) mit 2 H_2O. F: 72°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; zersetzt sich bei längerem Kochen mit Benzol (W. T., *B.* **28**, 1795). — Beim Kochen mit Salzsäure entstehen α-Hydroxylamino-hydrozimtsäure (Bd. XV, S. 55) und eine Verbindung $(C_8H_8ON)_x$ (s. u.) (W. T., *B.* **28**, 2301), bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Hydrazino-hydrozimtsäure (Bd. XV, S. 633) (W. T., LONGINESCU, *B.* **29**, 675). — $NH_4C_9H_9O_4N_2$. Blättchen. F: 179° (W. T., *B.* **28**, 1794).

Verbindung $(C_8H_8ON)_x$. *B.* Entsteht neben α-Hydroxylamino-hydrozimtsäure beim Kochen von α-[Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure (s. o.) mit Salzsäure (W. TRAUBE, *B.* **28**, 2301). — Nadeln (aus Eisessig). Verpufft beim Erhitzen. Fast unlöslich in Alkohol. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung.

α-[Methyl-isonitrosohydroxylamino]-β-phenyl-propionsäure-methylester (?), α-[Methyl-isonitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure-methylester (?) $C_{11}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot N(:O):N\cdot O\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus dem Silbersalz der [α-Nitrosohydroxylamino]-hydrozimtsäure (s. o.) durch Methyljodid (W. TRAUBE, SIELAFF, *A.* **300**, 133). — Krystalle. F: 82°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther.

4. N_2O_2H-Derivat der β-p-Tolyl-propionsäure $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 545).

β-[Nitrosohydroxylamino]-β-p-tolyl-propionsäure $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N(OH)\cdot NO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO_2H)\cdot N(:O):N\cdot OH$. *B.* Aus β-Hydroxylamino-β-p-tolyl-propionsäure (Bd. XV, S. 56) in verd. Schwefelsäure und Natriumnitritlösung unter Eiskühlung (POSNER, OPPERMANN, *B.* **39**, 3709). — Graugrüner Niederschlag. F: ca. 122°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol. — Sehr unbeständig; zersetzt sich beim Erhitzen in Benzol unter Bildung von 2-Oxy-3-p-tolyl-isoxazolidon-(5) (Syst. No. 4278).

F. Verbindung, die außer der Gruppe N_2O_2H Hydroxyl und Carboxyl enthält.

2.6-Dinitro-4-[nitrosohydroxylamino]-5-oxy-isophthalsäure-dinitril, 4.6-Dinitro-2-[nitrosohydroxylamino]-3.5-dicyan-phenol $C_8H_2O_7N_6$, s. Formel I. Diese Zusammensetzung und Konstitution wurde von BORSCHE, *B.* **33**, 2719 für die von NIETZKI, PETRI, *B.* **33**, 1790, 1792 als 4.6-Dinitro-2-diazo-5-oxy-isophthalsäure-dinitril beschriebene Verbindung $C_8H_2O_6N_6$ vermutet. Nach

I. (Benzolring: CN; $O_2N\cdot$, $\cdot NO_2$; $HO\cdot$, $\cdot CN$; $N(OH)\cdot NO$)

II. (Benzolring: CN; $O_2N\cdot$, $\cdot NO_2$; $HO\cdot$, —CO—NH; N═N)

dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigen FIERZ, BRÜTSCH, *Helv. chim. Acta* **4** [1921], 377, daß die Verbindung von N., P. als Dinitro-oxy-oxo-cyan-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_8H_2O_6N_6$ (Formel II, S. 682) (Syst. No. 3944) aufzufassen ist.

G. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Sulfogruppen enthalten.

4-Nitramino-benzol-sulfonsäure-(1), Diazobenzolsäure-sulfonsäure-(4) $C_6H_6O_5N_2S$ = $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Chlorkalklösung auf das Natriumsalz oder von wäßriger Kaliumpermanganatlösung auf das Kaliumsalz des Benzol-sulfonsäure-(1)-isodiazohydroxyds-(4) (S. 564) (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* **330**, 12, 29, 34). — In freiem Zustande nicht erhalten, da die Lösungen der Säure sich leicht zersetzen. — Wird in verd. Salzsäure durch Natriumnitrit zu p-Diazobenzolsulfonsäure (S. 561) reduziert. Durch Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung wird Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 639) erzeugt. Zinn + Salzsäure reduzieren zu Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695). Bei der Einw. von Chlorkalk auf das saure Natriumsalz entsteht 2.2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (S. 281). Beim Kochen des neutralen Kaliumsalzes in wäßr. Lösung mit Methylalkohol und Methyljodid entsteht 4-Methylnitramino-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 707). — $NaC_6H_5O_5N_2S + H_2O$. Farblose Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $Na_2C_6H_4O_5N_2S$. Farbloses Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ag_2C_6H_4O_5N_2S$. Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2H_2O$. Farblose Krystalle, sehr wenig löslich in Wasser. — $BaC_6H_4O_5N_2S$. Farbloses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser.

4-Methylnitramino-benzol-sulfonsäure-(1) $C_7H_8O_5N_2S = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot NO_2$ s. Bd. XIV, S. 707.

3.5-Dibrom-4-nitramino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Dibrom-diazobenzolsäure-sulfonsäure-(4) $C_6H_4O_5N_2Br_2S = HO_3S\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH\cdot NO_2$ bezw. $HO_3S\cdot C_6H_2Br_2\cdot N:N(:O)\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf das aus 3.5-Dibrom-4-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 564) mit chlorcalciumhaltiger Chlorkalklösung bei 0° erhaltene Calciumsalz der nebenstehenden Formel (S. 564) (LENZ, *A.* **330**, 39, 42). — Farblose Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther. — Wird bei 3-tägigem Stehen mit Salzsäure in 2.6-Dibrom-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 743) übergeführt. — $NaC_6H_3O_5N_2Br_2S + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). — $Na_2C_6H_2O_5N_2Br_2S$. Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. — $BaC_6H_2O_5N_2Br_2S + 2^1/_2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

$$Ca\left[O_3S\cdot C_6H_2Br_2\cdot N(OCl)\cdot N(OH)_2\right]_2 \ (?)$$

H. Verbindungen, die außer der Gruppe N_2O_2H Aminogruppen enthalten.

N_2O_2H-Derivate der Amino-Verbindungen $C_nH_{2n-5}N$.

1. N_2O_2H-Derivate des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 59).

6-Brom-2.4-dinitro-1-methylamino-3-methylnitramino-benzol, [4-Brom-2.6-dinitro-3-methylamino-phenyl]-methyl-nitramin $C_8H_8O_6N_5Br$ (Formel I) s. Bd. XIII, S. 60.

I. Benzolring mit $NH\cdot CH_3$, NO_2, $N(CH_3)\cdot NO_2$, NO_2, Br

II. Benzolring mit $NH\cdot CH_3$, NO_2, $N(CH_3)\cdot NO_2$, NO_2, O_2N

2.4.6-Trinitro-1-methylamino-3-methylnitramino-benzol, [2.4.6-Trinitro-3-methylamino-phenyl]-methyl-nitramin $C_8H_8O_8N_6$ (Formel II) s. Bd. XIII, S. 61.

1-Dimethylamino-4-[nitrosohydroxylamino]-benzol, 4-Dimethylamino-phenyl-nitrosohydroxylamin $C_8H_{11}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(OH) \cdot NO$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(:O)$: $N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen der alkoh. Lösung von 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) mit einer wäßr. Lösung des nitrohydroxylaminsauren Natriums (Velardi, *G.* **34** II, 74). — $Ba(C_8H_{10}O_2N_3)_2 + 2H_2O$. Gelbliche Krystalle.

2. N_2O_2H-Derivate des 2-Amino-toluols (o-Toluidins) $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 772).

2-Amino-4-methylnitramino-toluol, [3-Amino-4-methyl-phenyl]-methyl-nitramin $C_8H_{11}O_2N_3$ (Formel I) s. Bd. XIII, S. 140.

3.5-Dinitro-2-amino-4-methylnitramino-toluol, [2.6-Dinitro-3-amino-4-methyl-phenyl]-methyl-nitramin $C_8H_9O_6N_5$ (Formel II) s. Bd. XIII, S. 143.

I. CH_3; $\cdot NH_2$; $N(CH_3) \cdot NO_2$

II. CH_3; $\cdot NH_2$; $O_2N \cdot$; $\cdot NO_2$; $N(CH_3) \cdot NO_2$

XVI. Triazane.

(Derivate von $H_2N \cdot NH \cdot NH_2$.)

2-Phenyl-1-benzal-3-formyl-triazan $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion von α-Nitroso-β-formyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 417) mit Natriumamalgam in Alkohol und Schütteln der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Benzaldehyd (WOHL, *B.* **33**, 2759). — Krystalle (aus Benzol). F: 182—183° (Zers.). Löslich in verd. Alkalien. — Beim Kochen mit 3%iger Salzsäure entstehen Benzaldehyd, salzsaures Phenylhydrazin und andere Produkte.

2-Phenyl-1-benzal-3-acetyl-triazan $C_{15}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kalilauge auf eine alkoh. Lösung seines Formylderivats (s. u.) (WOHL, SCHIFF, *B.* **35**, 1902). Durch Reduktion von α-Nitroso-β-acetyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 417) mit Natriumamalgam in Alkohol und Schütteln des essigsauer gemachten Filtrats mit Benzaldehyd (W., SCH.). — Weiße Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 162—164° (Zers.).

2-Phenyl-1-benzal-3-formyl-3-acetyl-triazan $C_{16}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CHO) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch (ca. 3-stdg.) Kochen von 10 g 2-Phenyl-1-benzal-3-formyl-triazan (s. o.) mit 200 ccm Acetylchlorid und 10 ccm Essigsäureanhydrid bis zur Lösung (W., SCH., *B.* **35**, 1902). — Weiße spießige Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

XVII. Triazene.

(Derivate von $HN:N \cdot NH_2$.)

In diese Klasse gehören nach dem System dieses Handbuches (vgl. Bd. I, S. 10—11, § 12a) die Diazoamino-Verbindungen.

Zur Tautomerie der Diazoaminoverbindungen mit zwei ungleichen Radikalen im Sinne der Formeln $R \cdot N:N \cdot NH \cdot R'$ und $R \cdot NH \cdot N:N \cdot R'$ vgl. NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3004; GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1019; GO., MOLINARI, *B.* **21**, 2577; HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1394; HANTZSCH, *B.* **31**, 642; VAUBEL, *Z. Ang.* **15**, 1211; GO., *B.* **38**, 1097 Anm.; DIMROTH, *B.* **38**, 674; DI., EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2390; FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2052; SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 562; HANTZSCH, REDDELIEN, Die Diazoverbindungen [Berlin 1921], S. 66.

Diazoaminoverbindungen geben in alkoh. Lösung auf Zusatz von m-Phenylendiamin keine Färbung (Unterschied von Diazoverbindungen); setzt man jedoch Essigsäure zu, so entsteht eine tieforangerote Färbung (Chrysoidinbildung) (WITT, *B.* **10**, 1309). Zur Bestimmung des Diazostickstoffs in Diazoaminoverbindungen vgl. GOLDSCHMIDT, REINDERS, *B.* **29**, 1370; MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 305.

A. Mono-triazene.

1. Mono-triazene $C_nH_{2n-5}N_3$.

1. **Phenyltriazen** $C_6H_7N_3 = C_6H_5 \cdot N_3H_2$. *B.* Man reduziert Azidobenzol (Bd. V, S. 276) in absol. Äther mit einer durch Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in ein Gemisch von wasserfreiem Zinnchlorür und absol. Äther hergestellten Lösung bei höchstens —18°; man zerlegt das entstandene Zinnchlorürdoppelsalz in Äther mit Natronlauge bei —18°; zur Reinigung schüttelt man die äther. Phenyltriazenlösung mit Kupferchlorür und Ammoniak

in Äther bei —15° unter Vermeidung von Luftzutritt und zerlegt das entstandene Cuprosalz mit wäßr. Kaliumcyanidlösung, die mit Äther überschichtet ist, bei —18° (DIMROTH, *B.* **40**, 2378). — Farblose zugespitzte Blättchen (aus wenig Äther durch Petroläther bei —18°). Schmilzt bei 50° unter lebhafter Gasentwicklung. Äußerst zersetzlich. Leicht löslich in Äther. In dieser Lösung und unter Petroläther längere Zeit haltbar, aber nur unterhalb —15°. Geht bei kurzem Liegen an der Luft unter Zersplitterung der Krystalle in eine bei 40° schmelzende (strukturisomere?) Verbindung über, die durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wird.

Phenyltriazen zersetzt sich beim Aufbewahren in Anilin und Stickstoff. Die gleiche Zersetzung erfolgt beim Übergießen mit einem Lösungsmittel wie Alkohol oder Äther bei Zimmertemperatur, bei Einw. von Säuren, beim Betupfen mit Anilin. Natriumhypobromitlösung oder alkal. Silbersalzlösung oxydieren Phenyltriazen zu Azidobenzol; Kaliumpermanganat oxydiert unter Auftreten von Isonitrilgeruch. Benzaldehyd liefert mit Phenyltriazen unter Stickstoffentwicklung Benzalanilin. Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) gibt Phenyltriazencarbonsäureanilid $C_6H_5\cdot N_3H\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 691). — Cuprosalz $C_6H_5\cdot N_3HCu$. *B.* Durch Schütteln der äther. Lösung von Phenyltriazen mit Kupferchlorür und Ammoniak in Äther bei —15° (D.). Gelbe, prismatische, stark elektrische Krystalle (aus Benzol). Schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern verpufft, jedoch ohne Knall. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, löslich in sehr viel siedendem Chloroform und Benzol (etwa 1 : 800); löst sich leicht ohne Zersetzung in Pyridin mit gelber Farbe, wird jedoch in der Lösung durch den Luftsauerstoff schnell unter Gasentwicklung zerstört. Ziemlich beständig gegen Essigsäure und kalte verdünnte Schwefelsäure, wird von konz. Schwefelsäure unter Feuererscheinung zersetzt. Salzsäure bewirkt Zersetzung. Kaliumcyanidlösung zerlegt glatt unter Bildung von Phenyltriazen. — Silbersalz. *B.* Man schüttelt die —15° kalte ätherische Lösung des Phenyltriazens mit einer wäßr. Silbernitratlösung, die mit soviel Ammoniak versetzt ist, als zur Auflösung des Silberoxyds eben nötig ist (D.). Nädelchen. Sehr leicht zersetzlich. Verpufft von selbst unter Hinterlassung von Silber.

1 oder 3 - Methyl - 3 oder 1 - phenyl - triazen - (1) $C_7H_9N_3 = C_6H_5\cdot N_3H\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.: DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2394; FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2056. — *B.* Durch Zersetzung des aus Azidobenzol (Bd. V, S. 276) und Methylmagnesiumjodid in Äther erhältlichen Additionsproduktes mit einer ammoniakhaltigen Ammoniumchloridlösung (DIMROTH, *B.* **36**, 911; **38**, 671). Aus Methylamin und Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Soda, neben Bis-benzoldiazo-methylamin (S. 753) (D., *B.* **38**, 2329). — Farblose Prismen (aus stark gekühltem Petroläther). F: 37—37,5° (D., *B.* **36**, 911; **38**, 672); zersetzt sich langsam bei 90° (D., *B.* **38**, 672). Verpufft beim Überhitzen (D., *B.* **36**, 911). Aus kohlendioxydfreiem oder mit Natronlauge und etwas Ammoniak schwach alkalisch gemachtem Wasser mit Wasserdampf unzersetzt destillierbar (D., *B.* **38**, 672). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, mäßig löslich in kaltem, niedrig siedendem Ligroin (D., *B.* **36**, 911). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak viel Phenylhydrazin und wenig Anilin; bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol entstehen Anilin und Hydrazin (D., *B.* **38**, 674). Spaltet mit Säuren $^2/_3$ seines Stickstoffgehalts ab unter Bildung von Anilin und Methylalkohol bezw. des Methylesters der angewandten Säure (D., *B.* **36**, 912; **38**, 675). Essigsäureanhydrid in Pyridin erzeugt 3-Methyl-1-phenyl-3-acetyl-triazen-(1) (S. 690) (D., *B.* **38**, 678). Mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) entsteht 3-Methyl-1-phenyltriazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (S. 692) (D., *B.* **38**, 677). Die Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in alkoholisch-alkalischer Lösung ergibt Bis-benzoldiazo-methylamin (S. 753) (D., *B.* **38**, 679), die Einw. von p-Toluoldiazoniumchlorid Benzoldiazo-p-toluoldiazo-methylamin (S. 753) (D., E., G.). — Salze: D., *B.* **38**, 673. Cuprosalz $C_6H_5\cdot N_3Cu\cdot CH_3$. Orangegelbe, schief abgeschnittene Prismen (aus Chloroform + Ligroin). Färbt sich bei 180° dunkel, schmilzt bei 187° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, heißem Benzol, schwerer in Äther, Alkohol, unlöslich in Wasser. — Silbersalz $C_6H_5\cdot N_3Ag\cdot CH_3$. Amorpher, in Benzol leicht löslicher Niederschlag; verwandelt sich auf Zugabe von Ligroin zu seiner Benzollösung in ein gelbes Krystallpulver, das nunmehr in Benzol schwer löslich ist.

3.3 - Dimethyl - 1 - phenyl - triazen - (1), Benzoldiazodimethylamid $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumnitrat und wäßr. Dimethylaminlösung (BAEYER, JAEGER, *B.* **8**, 149). Man reinigt durch Destillation im Vakuum (HEUSLER, *A.* **260**, 249). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 113—114°; D^{18}: 1,032 (H.). — Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Alkalien, sehr leicht löslich in Säuren (B., J.). Zerfällt bei 250° in Benzol, Diphenyl, Dimethylamin und andere Produkte (H.). Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig; in wäßr. Lösung zersetzen sie sich schon in der Kälte in Phenol, Dimethylaminsalze und Stickstoff (B., J.). Benzoldiazodimethylamid gibt beim Erhitzen mit Resorcin 4-Benzolazo-resorcin (S. 180) (B., J.). Liefert bei der Einw. von salzsaurem Anilin 4-Amino-azobenzol (S. 307) und salzsaures Dimethylamin (B., J.). — Pikrat $C_8H_{11}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Äther). Schwer löslich in Äther (B., J.).

1 oder 3-Äthyl-3 oder 1-phenyl-triazen-(1) $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl.: DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2394; FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2056. — *B.* Durch Zersetzen des aus Azidobenzol (Bd. V, S. 276) und Äthylmagnesiumjodid in Äther erhaltenen Additionsproduktes mit einer ammoniakhaltigen Ammoniumchloridlösung (DIMROTH, *B.* **38**, 680). Aus Äthylamin und Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Soda, neben Bis-benzoldiazo-äthylamin (S. 753) (D., *B.* **38**, 2330; vgl. GRIESS, *A.* **137**, 66). — Krystalle (aus niedrig siedendem Ligroin). F: 31°; sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (D., *B.* **38**, 681). — Wird durch Salzsäure unter Stickstoffentwicklung in Äthylchlorid und Anilin gespalten; liefert mit Essigsäureanhydrid in Pyridin 3-Äthyl-1-phenyl-3-acetyl-triazen-(1) (S. 690); gibt mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) 3-Äthyl-1-phenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ (S. 692) (D., *B.* **38**, 681). — Salze: D., *B.* **38**, 681. Cuprosalz $C_6H_5 \cdot N_3Cu \cdot C_2H_5$. Orangegelbe Prismen (aus Petroläther). Schmilzt bei 141° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, etwas in siedendem Alkohol und Petroläther. — Silbersalz $C_6H_5 \cdot N_3Ag \cdot C_2H_5$. Gelber amorpher Niederschlag. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wandelt sich in Ligroin-Lösung in eine krystallinische, in Ligroin sehr wenig lösliche Form vom Schmelzpunkt 115° (Zers.) um.

3.3-Diäthyl-1-phenyl-triazen-(1), Benzoldiazodiäthylamid $C_{10}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid in Wasser und Diäthylamin in Alkohol (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1039; *Bl.* [3] **33**, 657). — Rotbraunes Öl. Kp: 238—240°.

1.3-Diphenyl-triazen-(1), Diazoaminobenzol $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Azoxybenzol bestimmt (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18 II**, 93 Anm.).

Bildung. Man löst Anilin in der 6—10-fachen Menge Alkohol und leitet unter guter Abkühlung so lange nitrose Gase (aus Salpetersäure und Arsenik) ein, bis alles Anilin verschwunden ist (GRIESS, *A.* **121**, 258; MARTIUS, GRIESS, *Z.* **1866**, 133; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 727). Durch Zufügen von Natriumnitrit zu der Lösung von Anilin in Essigsäure (FRISWELL, GREEN, *Soc.* **47**, 919). Beim Hinzufügen von (schwach alkalischer) Natriumnitritlösung zu festem Anilinhydrochlorid bei 5° (MARTIUS, *Z.* **1866**, 381). Beim Vermischen sehr verdünnter kalter wäßriger Lösungen von Natriumnitrit und von Anilinhydrochlorid (CURTIUS, *B.* **23**, 3035; NIEMENTOWSKI, ROSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 157). Aus salzsaurem Anilin und Silbernitrit (CU., *B.* **23**, 3034; NIE., RO., *Ph. Ch.* **22**, 150). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf 1 Mol.-Gew. Anilinhydrochlorid und 1 Mol.-Gew. Anilin zwischen 0° und 90° (FR., GR., *Soc.* **47**, 919). Man löst 50 Tle. Anilin in 15 Tln. konz. Schwefelsäure und 1500 Tln. Wasser und versetzt diese dauernd bei 27° gehaltene Lösung allmählich und unter Schütteln mit der Lösung von 18 Tln. Natriumnitrit (STAEDEL, BAUER, *B.* **19**, 1953). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine wäßr. Anilinlösung, die auf 2 Mol.-Gew. Anilin 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit oder Silbernitrit enthält (MEUNIER, *C. r.* **137**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 152; NIE.). Man löst 2 Mol.-Gew. Anilin in seinem mehrfachen Volumen Äther und fügt genau 1 Mol.-Gew. Amylnitrit hinzu (V. MEYER, AMBÜHL, *B.* **8**, 1074 Anm.). Bei Behandlung einer Lösung von Anilinnitrat mit Cadmiumpulver unter 10° (HODGKINSON, COOTE, *Chem. N.* **90**, 142). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in äther. Anilinlösung (TILDEN, MILLAR, *Chem. N.* **69**, 201). Bei Einw. von Nitrosylbromid auf Anilin in Alkohol (DE KONINCK, *B.* **2**, 123). Beim Einleiten von Stickoxyd in eine alkoh. Anilinlösung (LADENBURG, *B.* **8**, 1212). Neben anderen Verbindungen aus Anilin in äther. Lösung bei Einw. von Stickstoffdioxyd (BAMBERGER, *B.* **27**, 671), von wasserfreier Salpetersäure (Kp: 86°) (BAM., *B.* **27**, 671), von Stickstoffpentoxyd (BAM., *B.* **27**, 584) und von „Nitrylchlorid" (aus Chlorsulfonsäure und Salpeter) (BAM., *B.* **27**, 669). Diazoaminobenzol entsteht ferner, wenn man auf eine wäßrige Lösung eines Benzoldiazoniumsalzes ein sehr schwachprozentiges Natriumamalgam einwirken läßt, indem zugleich die Lösung konstant essigsauer gehalten wird (WALTHER, *J. pr.* [2] **53**, 467 Anm.), sowie auch, wenn man eine gut abgekühlte Benzoldiazoniumsulfatlösung mit Zinkstaub versetzt (WA., *J. pr.* [2] **53**, 467 Anm.). Beim Eintragen von festem Benzoldiazoniumchlorid in überschüssiges Anilin in der Kälte (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1369; vgl. FR., GR., *Soc.* **47**, 919). Beim Mischen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumnitrat mit 2 Mol.-Gew. Anilin in wäßr. Lösung (GRIESS, *A.* **137**, 59) oder in wäßrig-alkoholischer Lösung (SARAUW, *B.* **14**, 2443 Anm. 2; vgl. KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 726). Aus Benzoldiazoniumperbromid und Anilin in Alkohol (BÜLOW, SCHMACHTENBERG, *B.* **41**, 2614). Bei der Einw. von Kalium-benzol-isodiazotat (S. 434) auf salzsaures Anilin in Wasser (GRIESS, *A.* **137**, 61; vgl. FR., GR., *Soc.* **47**, 919). Beim Eintragen äquimolekularer Mengen von Benzoldiazoniumchlorid und Anilin in überschüssige Sodalösung, neben Bis-benzoldiazo-anilin $(C_6H_5 \cdot N:N)_2N \cdot C_6H_5$ (S. 753) (HANTZSCH, *B.* **27**, 1861; BAMBERGER, *B.* **27**, 2596). Neben Sulfanilsäure (Bd. XIV, S. 695) und 4'-Amino-azobenzol-sulfonsäure-(4) (S. 330) aus p-Diazobenzolsulfonsäure (S. 561) und Anilin (GRIESS, *B.* **15**, 2185). Verdünntes wäßriges Ammoniak

scheidet aus wäßr. Benzoldiazoniumnitratlösung ein Gemenge von Diazoaminobenzol und einer rotbraunen Verbindung $C_{24}H_{18}ON_2$ (?) ab (GRIESS, *A.* **137**, 80; *Soc.* **20**, 63). Gießt man eine kalte gesättigte wäßrige Lösung von Benzoldiazoniumnitrat in Ammoniak (D: 0,88), so entstehen Diazoaminobenzol, die Verbindung $C_{24}H_{18}ON_2$ (?) und Bisdiazobenzolamid $C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (S. 753) (GRIESS, *A.* **137**, 81; vgl. v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 898, 899; **28**, 171). Diazoaminobenzol wird ferner aus Anilin und Propylpseudonitrol (Bd. I, S. 116) unter Eiskühlung erhalten (SCHÖFER, *B.* **34**, 1913). Entsteht mitunter bei der Einw. von N-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 580) auf stark überschüssiges Anilin, neben anderen Verbindungen (WITT, *B.* **10**, 1309). Aus N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) und Anilin in Alkohol (v. P., FRO., *B.* **27**, 656, 703; vgl. WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4877). Durch Zutröpfeln von 6 g Azidobenzol (Bd. V, S. 276) zu einer eisgekühlten Lösung von Phenylmagnesiumbromid, erhalten aus 10 g Brombenzol und 1,2 g Magnesium in 10 g Äther, und Zerlegen der sich abscheidenden Doppelverbindung (rotgelbe, an der Luft verwitternde Krystalle) mit Eiswasser und Salmiak (DIMROTH, *B.* **36**, 910). Als Nebenprodukt bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Benzamidoxim (Bd. IX, S. 304), neben 5-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-oxdiazoldihydrid (Syst. No. 4607) (STIEGLITZ, *B.* **22**, 3148).

Darstellung. Man löst 2 Mol.-Gew. Anilin in 3 Mol.-Gew. Salzsäure, trägt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter guter Kühlung ein und fügt dann eine konz. Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumacetat hinzu (B. FISCHER, *B.* **17**, 641; vgl. B. FI., WIMMER, *B.* **20**, 1581).

Physikalische Eigenschaften. Goldgelbe Blätter (aus Alkohol), platte Prismen (aus Benzol). F: 98° (B. FISCHER, *B.* **17**, 641; B. FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1582), 98—99° (HEUSLER, *A.* **260**, 231). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Äther (GRIESS, *A.* **121**, 260) und Benzol (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 727). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1602,6 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **143**, 773). Gibt mit Natrium in Äther das Natriumsalz $C_6H_5 \cdot N_3Na \cdot C_6H_5$ (S. 689) (BECKH, TAFEL, *B.* **27**, 2315), mit Silbernitrat in Alkohol das Silbersalz $C_6H_5 \cdot N_3Ag \cdot C_6H_5$ (S. 689) (GRIESS, *A.* **137**, 53 Anm.). Diazoaminobenzol setzt aus dem Cuprosalz des Diazoaminomethans (Bd. IV, S. 578) das Diazoaminomethan in Freiheit (DIMROTH, *B.* **39**, 3909). Ist unlöslich in schwachen Säuren (GRIESS, *A.* **121**, 261), gibt mit Chlorwasserstoff in Benzol ein wenig beständiges Hydrochlorid (S. 690) (MEUNIER, *C. r.* **131**, 51).

Chemisches Verhalten. Diazoaminobenzol spaltet, wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, Stickstoff ab (HEUSLER, *A.* **260**, 231). Verpufft bei stärkerem Erhitzen (GRIESS, *A.* **121**, 260). Zersetzt sich beim Erhitzen mit 9 Tln. Paraffinöl auf 150° in 2- und 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1317, 1318), Benzol und wenig Anilin (HEU., *A.* **260**, 232). Diazoaminobenzol gibt bei der Einw. von Säuren in der Kälte, von gewissen anorganischen Salzen, ferner von salzsaurem Anilin 4-Amino-azobenzol; vgl. hierzu die Angaben im Artikel 4-Amino-azobenzol, S. 307. Neben 4-Amino-azobenzol entsteht beim Erwärmen von Diazoaminobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin etwas 2-Amino-azobenzol (S. 303) (F. H. WITT, *B.* **46** [1913], 2557; vgl. GATTERMANN, WICHMANN, *B.* **21**, 1636). Aus einem bei der technischen Darstellung von 4-Amino-azobenzol aus Diazoaminobenzol erhaltenen Nebenprodukt wurden von GATTERMANN, WICHMANN, *B.* **21**, 1633 2-Phenyl-benztriazol $C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}{>}N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3803) und 4-Amino-diphenyl abgeschieden. Über die Einw. von freiem Anilin auf Diazoaminobenzol s. S. 689. Diazoaminobenzol wird in kalter alkoholischer Lösung durch Zinkstaub und Essigsäure in Anilin und Phenylhydrazin übergeführt (E. FISCHER, *A.* **190**, 77). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-alkalischer Lösung entsteht neben Benzol, Anilin und Phenylhydrazin (VAUBEL, *B.* **33**, 1711) Azidobenzol (Bd. V, S. 276) (FORSTER, WITHERS, *Soc.* **103** [1913], 266; vgl. V., *B.* **46** [1913], 1115; GOLDSCHMIDT, *B.* **46**, 1529). Einw. von Natrium auf Diazoaminobenzol s. o. Versetzt man eine äther. Lösung von Diazoaminobenzol mit einer äther. Bromlösung, so scheidet sich Benzoldiazoniumbromid aus, während 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) gelöst bleibt (GRIESS, *A.* **121**, 263; **137**, 48). Werden in eine Lösung von Diazoaminobenzol in kaltem Äther salpetersäurehaltige nitrose Gase eingeleitet (GRIESS, *A.* **121**, 264; **137**, 42), oder wird Diazoaminobenzol mit Amylnitrit, in Äther gelöst, behandelt (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18** II, 92), so entsteht Benzoldiazoniumnitrat. Diazoaminobenzol zerfällt beim Erwärmen mit starker Salzsäure unter Entwicklung von Stickstoff in Phenol und Anilin (GRIESS, *A.* **121**, 262). Erhitzt man Diazoaminobenzol mit konz. Salzsäure und Alkohol, so entstehen Benzol und Anilin (B. FISCHER, *B.* **17**, 642). Salzbildung des Diazoaminobenzols mit Chlorwasserstoff s. o. Behandelt man Diazoaminobenzol, gelöst in Äther, vorsichtig mit Bromwasserstoffsäure, so bilden sich Anilinhydrobromid und Benzoldiazoniumbromid (KEKULÉ, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. II [Erlangen 1866], S. 715). Diazoaminobenzol gibt mit Kupferchlorür und Salzsäure Chlorbenzol, Anilin und Stickstoff (L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 247; vgl. GA., *B.* **23**, 1227).

Diazoaminobenzol gibt bei der Methylierung mit Methyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung N-Methyl-diazoaminobenzol (S. 690) (FRISWELL, GREEN, *B.* **19**, 2035). Diazoaminobenzol liefert beim Erwärmen mit Phenol auf dem Wasserbade 4-Oxy-azobenzol (S. 96) und Anilin (B. FISCHER, MICHAELIS, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 548; HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* **20**, 372). Liefert mit Pikrinsäure in alkoh. Lösung Benzoldiazoniumpikrat (S. 432) (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18 II**, 92). Gibt mit β-Naphthol beim Erhitzen 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) und Anilin (B. FISCHER, MICHAELIS, D. R. P. 40890; *Frdl.* **1**, 458; B. FI., WIMMER, *B.* **20**, 1579), mit Resorcin entsteht 4-Benzolazo-resorcin (S. 180) und Anilin (B., FI., MI.; HEU., OE., *B.* **20**, 905; B. FI., WI., *B.* **20**, 1578). Aus Diazoaminobenzol und Phloroglucin in Alkohol erhält man Benzolazo-phloroglucin (S. 204) und Bis-benzolazo-phloroglucin (S. 205) (EKECRANTZ, RISING, *Öf. Sv.* **1897**, 637; vgl. WESELSKY, BENEDIKT, *B.* **12**, 226). Diazoaminobenzol reagiert mit Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) unter Bildung von N-Diphenylacetyl-diazoaminobenzol (S. 691) (STAUDINGER, *A.* **356**, 83). Essigsäureanhydrid erzeugt in Gegenwart von Äther N-Acetyl-diazoaminobenzol (S. 690) (HEUSLER, *B.* **24**, 4157). Aus dem Natriumsalz des Diazoaminobenzols (s. u.) und Benzoylchlorid in Äther entsteht N-Benzoyl-diazoaminobenzol (S. 691) (BECKH, TAFEL, *B.* **27**, 2315). Beim Einleiten von Phosgen in eine benzolische Lösung von Diazoaminobenzol scheidet sich 3.3'-Carbonyl-bis-[1.3-diphenyl-triazen-(1)] (S. 692) ab (SARAUW, *B.* **14**, 2443). Mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) reagiert Diazoaminobenzol in Ligroin unter Bildung von 1.3-Diphenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 692) (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2559). Diazoaminobenzol liefert mit Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) je nach den Bedingungen entweder 4-Amino-azobenzol oder Benzoldiazophenylsulfon $C_6H_5\cdot N:N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (S. 33) und benzolsulfinsaures Anilin oder endlich α.β-Dibenzolsulfonyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 415) (HANTZSCH, GLOGAUER, *B.* **30**, 2549, 2558; HANTZSCH, *B.* **31**, 640). Beim Erhitzen von Diazoaminobenzol mit der 8-fachen Menge Anilin auf 150° entstehen Diphenylamin (Bd. XII, S. 174), 2- und 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1317, 1318) (HIRSCH, *B.* **25**, 1973; D. R. P. 62309; *Frdl.* **3**, 36). Einw. von salzsaurem Anilin auf Diazoaminobenzol s. S. 688. Beim Erhitzen von Diazoaminobenzol mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin entsteht zunächst p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709) (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1349), dann p-Toluolazo-p-toluidin (6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol, S. 351) (ZINCKE, JAENKE, *B.* **21**, 548). Beim Erhitzen von Diazoaminobenzol mit Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) in Xylol entstehen Anilin, Benzol und Stickstoff (WALTHER, *J. pr.* [2] **52**, 143; **53**, 467). Aus Diazoaminobenzol und p-Toluoldiazoniumchlorid entsteht bei Gegenwart von methylalkoh. Natriummethylatlösung Benzoldiazo-p-toluoldiazo-anilin $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (S. 754) (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **28**, 171). Diazoaminobenzol reagiert mit einer äther. Äthylmagnesiumjodidlösung oder mit einer äther. Äthyljodidlösung bei Gegenwart von Magnesium unter Entwicklung von Äthan und Bildung der Verbindung $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(MgI)\cdot C_6H_5$ (s. u.) (MEUNIER, *C. r.* **136**, 759; *Bl.* [3] **29**, 315).

Natriumsalz $C_6H_5\cdot N_3Na\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von Diazoaminobenzol (BECKH, TAFEL, *B.* **27**, 2315). Aus Diazoaminobenzol und Natriumamid in Äther (MEUNIER, DESPARMET, *C. r.* **144**, 275; *Bl.* [4] **1**, 344). Gelbrote Nadeln (aus Äther). Wird durch Wasser unter Bildung von Diazoaminobenzol und Natronlauge sofort zersetzt (B., T.). — Cuprosalz $C_6H_5\cdot N_3Cu\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer alkoh. Lösung von Diazoaminobenzol mit Kupferpulver (MEUNIER, RIGOT, *Bl.* [3] **23**, 104). Durch Erhitzen einer benzolischen Lösung von Diazoaminobenzol mit Kupferoxydul auf dem Wasserbade oder durch Einw. einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung auf eine siedende alkoholische Lösung von Diazoaminobenzol (M., *C. r.* **131**, 50). Gelb bis orangerot gefärbte Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, löslich in Benzol (M., RI.). Zersetzt sich gegen 270° (M., RI.). Wird durch kalte Salpetersäure explosionsartig unter Feuererscheinung zersetzt (M., RI.). Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung in Benzol Kupfersulfür aus (M., RI.). — Cuprisalz $[C_6H_5\cdot N_3\cdot C_6H_5]_2Cu$. *B.* Durch Behandeln einer absolut-alkoholischen Lösung von trocknem Cuprinitrat mit einer schwach alkalischen, alkoholischen Lösung von Diazoaminobenzol (M., *C. r.* **131**, 52). Grünlich-schwarze Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol. Schmilzt unter Zersetzung gegen 170°. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung wird ohne Stickstoffentwicklung ein gelber Niederschlag gefällt. — Silbersalz $C_6H_5\cdot N_3Ag\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Silbernitrat und Diazoaminobenzol (GRIESS, *A.* **137**, 53 Anm.). Durch Einw. von Silbernitrit auf freies Anilin oder — rascher und reichlicher — auf Anilinsalze in wäßriger neutraler Lösung (NIEMENTOWSKI, ROSZKOWSKI, *Ph. Ch.* **22**, 150, 155). Rotgelbe Nadeln. — Verbindung $C_6H_5\cdot N_3(MgI)\cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht neben Äthan durch Einw. von Diazoaminobenzol auf eine äther. Äthylmagnesiumjodidlösung oder eine äther. Äthyljodidlösung in Gegenwart von Magnesium (M., *C. r.* **136**, 759; *Bl.* [3] **29**, 315). Braungelbe Krystalle. Löslich in Äther. Wird durch Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Diazoaminobenzol zersetzt. — Mercurisalz $[C_6H_5\cdot N_3\cdot C_6H_5]_2Hg$. *B.* Beim Kochen von Diazoaminobenzol in Chloroform mit Quecksilberoxyd am Rückflußkühler (CIUSA, PESTALOZZA, *R. A. L.* [5] **18 II**, 92). Goldgelbe Nädelchen. F: 232°.

Hydrochlorid. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf eine benzolische Lösung von Diazoaminobenzol (MEUNIER, *C. r.* **131**, 51). Weiße, in Benzol unlösliche, wenig beständige Verbindung. Zersetzt sich an feuchter Luft langsam in Phenol und Anilinhydrochlorid. — Benzoat $C_{12}H_{11}N_3 + C_7H_6O_2$. *B.* Man fügt zu 1 Mol.-Gew. Benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Anilin in möglichst wenig absol. Alkohol bei 0—5° $^1/_2$ Mol.-Gew. Amylnitrit (HALLER, GUYOT, *C. r.* **116**, 354). Gelbe Nadeln (aus kaltem Äther). Schmilzt gegen 91°. Löslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unbeständig. — 3-Nitro-benzoat $C_{12}H_{11}N_3 + C_7H_5O_4N$. *B.* Analog dem Salz der Benzoesäure (H., GU., *C. r.* **116**, 354). Gelbe Krystalle. F: 90°; löslich in allen üblichen Mitteln, außer in Petroläther.

$C_{12}H_{11}N_3CuCl$. *B.* Wird in reinem Zustand erhalten durch Einw. von Benzylchlorid auf eine benzolische Lösung von Diazoaminobenzol bei Gegenwart von Kupferpulver (M., *C. r.* **131**, 51). Hellgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform. Zersetzt sich gegen 180°, ohne zu schmelzen. Wird durch heiße Alkalilauge in Alkalichlorid und das Cuprosalz (S. 689) gespalten. — Verbindung mit Quecksilberacetamid (Bd. II, S. 177) $C_{12}H_{11}N_3 + Hg(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus den Komponenten in Alkohol (FORSTER, *Soc.* **73**, 793). Hellgelbe Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 242° unter Zersetzung. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; 1 l Chloroform löst bei Siedehitze 1 g. — $2\,C_{12}H_{11}N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Diazoaminobenzol mit salzsäurehaltigem Platinchlorid (GRIESS, *A.* **121**, 261). Rötliche Nadeln oder Prismen. Sehr unbeständig.

Zur Frage der Existenz eines isomeren Diazoaminobenzols vgl.: WALTHER, *J. pr.* [2] **55**, 551; ORLOW, Ж. **38**, 588; MÜLLER, *Ph. Ch.* **86** [1914], 231; SCHAUM, SCHAELING, KLAUSING, *A.* **414** [1916], 193; EARL, *Journ. and Proceed. Roy. Soc. New South Wales* **63** [1929], 89.

3-Methyl-1.3-diphenyl-triazen-(1), N-Methyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazomethylanilid $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* In eine Lösung von 30 g Natrium in 300 ccm absol. Alkohol gießt man die heiße Lösung von 200 g Diazoaminobenzol in 500 ccm absol. Alkohol, läßt erkalten, fügt 170 g Methyljodid hinzu und kocht nach beendeter Reaktion noch 1—2 Stunden; man destilliert dann die Hälfte des Alkohols ab und fällt den Rückstand durch Wasser (FRISWELL, GREEN, *B.* **19**, 2035). Aus Benzoldiazoniumchlorid und Methylanilin (Bd. XII, S. 135) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1038; *Bl.* [3] **33**, 656). — Gelbes Öl. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Benzol (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3017). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (F., G.). — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure Phenylhydrazin und Methylanilin (N., B.). Wird durch überschüssige kalte Salzsäure in Methylanilin und Benzoldiazoniumchlorid (F., G.), durch heiße verdünnte Säuren unter Stickstoffentwicklung in Phenol und Methylanilin zerlegt (N., B.; V., S.).

3-Äthyl-1.3-diphenyl-triazen-(1), N-Äthyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazoäthylanilid $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Äthylanilin in wäßrig-alkoholischer Lösung (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1039; *Bl.* [3] **33**, 657). — Orangegelbes Öl. Wird durch verd. Säuren sehr leicht zersetzt.

Triphenyltriazen, N-Phenyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazodiphenylamid $C_{18}H_{15}N_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Anilin, 9,5 ccm konz. Salzsäure und 17,5 g Diphenylamin in 350 ccm 93%igem Alkohol bei 18—20° mit einer Lösung von 7,4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser und fällt nach 15 Minuten mit 500 ccm Eiswasser (V., S., *C. r.* **138**, 1104; *Bl.* [3] **31**, 762). — Hellgelbe Blättchen. F: 47°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Schwärzt sich langsam an der Luft. Beginnt bei 100°, sich ziemlich rasch zu zersetzen. Verpufft bei 175—180°. — Bildet beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung ein violettes, wenig beständiges Hydrochlorid vom Schmelzpunkt 135°. Wird durch Säuren in Phenol, Stickstoff und Diphenylamin zerlegt. Geht beim Erhitzen auf 70° in Gegenwart von Diphenylamin und etwas Diphenylaminhydrochlorid fast vollständig in 4-Anilino-azobenzol (S. 314) über.

3-Methyl-1-phenyl-3-acetyl-triazen-(1) $C_9H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 oder 3-Methyl-3 oder 1-phenyl-triazen-(1) (S. 686) und Essigsäureanhydrid in Pyridin bei höchstens 0° (DIMROTH, *B.* **38**, 678). — Spieße (aus Petroläther). F: 35°. Leicht löslich. — Gegen Säuren weit beständiger als das nicht acetylierte Methylphenyltriazen. Wird durch Salzsäure in absol. Äther unter Bildung von Benzoldiazoniumchlorid gespalten.

3-Äthyl-1-phenyl-3-acetyl-triazen-(1) $C_{10}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 oder 3-Äthyl-3 oder 1-phenyl-triazen-(1) (S. 687) und Essigsäureanhydrid in Pyridin (D., *B.* **38**, 682). — Krystalle (aus Ligroin). F: 26°.

1.3-Diphenyl-3-acetyl-triazen-(1), N-Acetyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazoacetanilid $C_{14}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 5-wöchigem Stehen einer

Lösung von 100 g Diazoaminobenzol mit 60 g Essigsäureanhydrid und 300 g absol. Äther (HEUSLER, *B.* 24, 4157). — Nädelchen (aus Chloroform + Äther). F: 129—130° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Petroläther, leichter in Essigester und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Aceton. — Beim Kochen mit Alkohol entstehen Benzol, Acetaldehyd, Acetanilid und Stickstoff. Zerfällt in alkoh. Natriumäthylatlösung in Diazoaminobenzol und Essigester.

Benzoldiazo-butyramidin $C_{10}H_{14}N_4 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem Butyramidin (Bd. II, S. 276) mit Benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 125). — Gelbe Blätter (aus Aceton). F: 154° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

Benzoldiazo-benzamidin $C_{13}H_{12}N_4 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid, salzsaurem Benzamidin (Bd. IX, S. 280) und Natronlauge (P., *B.* 22, 1609; Die Imidoäther, S. 170). — Gelbe Prismen (aus Aceton). F: 181°. Wenig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in warmem Aceton.

Benzoldiazo-3-nitro-benzamidin $C_{13}H_{11}O_2N_5 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot NH\cdot C({:}NH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (Bd. IX, S. 386), Benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge (P., *B.* 28, 484). — Ockerfarbene Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich bei 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol.

1.3-Diphenyl-3-benzoyl-triazen-(1), N-Benzoyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazobenzanilid $C_{19}H_{15}ON_3 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Diazoaminobenzols, gelöst in absol. Äther, und Benzoylchlorid (BECKH, TAFEL, *B.* 27, 2315). — Schwach gelbbraune Nädelchen (aus Ligroin). Schmilzt bei 131° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform. — Versetzt man die Benzollösung mit der berechneten Menge äther. Salzsäure, so erfolgt Spaltung in Benzanilid und Benzoldiazoniumchlorid.

N-Oximinobenzyl-diazoaminobenzol (?) $C_{19}H_{16}ON_4 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot N(C_6H_5)\cdot C({:}N\cdot OH)\cdot C_6H_5$(?). *B.* Das Natriumsalz scheidet sich aus, wenn man eine Benzoldiazoniumchloridlösung in eine Lösung von Benzanilidoxim (Bd. XII, S. 266) in überschüssiger Natronlauge bei —5° einträgt (LEY, *B.* 31, 245). — $NaC_{19}H_{15}ON_4$ (über konz. Schwefelsäure). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Wird bei ca. 135° braun und zersetzt sich gegen 155—160°. — Beim Erwärmen mit Säuren entsteht unter Stickstoffentwicklung Phenol.

1.3-Diphenyl-3-diphenylacetyl-triazen-(1), N-Diphenylacetyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazo-diphenylacetanilid $C_{26}H_{21}ON_3 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Mischen einer Lösung von Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) in Petroläther mit einer äther. Lösung von Diazoaminobenzol (STAUDINGER, *A.* 356, 83). — Hellbraune Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 143—143,5° (Zers.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol in Diphenylessigsäureanilid (Bd. XII, S. 275), Acetaldehyd, Benzol und Stickstoff. Gibt beim Kochen mit Eisessig Diphenylessigsäureanilid, Phenol und Stickstoff.

1 oder 3-Phenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3 oder 1)-anilid, N'-Benzoldiazo-N-phenyl-harnstoff $C_{13}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phenyltriazen (S. 685) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Äther bei —18° (DIMROTH, *B.* 40, 2387). — Filzige, sehr elektrische Nädelchen (aus heißem Benzol). Schmilzt bei 141° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit Salzsäure tritt unter Stickstoffentwicklung Spaltung ein. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). — Kaliumsalz. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). — $AgC_{13}H_{11}ON_4$. Blaßgelbe Nädelchen. Verbrennt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in fast allen Mitteln.

1 oder 3-Phenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3 oder 1)-nitril, 1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-cyan-triazen-(1), Benzoldiazo-cyanamid $C_7H_6N_4 = C_6H_5\cdot N{:}N\cdot NH\cdot CN$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Azidobenzol (Bd. V, S. 276) in Alkohol bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd; man zerlegt das Salz durch Essigsäure (WOLFF, LINDENHAYN, *B.* 37, 2376). — Farblose Blättchen; Nadeln (aus Äther). Färbt sich bald gelblich. Schmilzt bei 72° (unter Verpuffung). Ist explosiv. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser, Benzol, Ligroin. Leicht löslich in Soda. — Wird durch Säuren in Benzoldiazoniumsalz und Harnstoff zerlegt. Kalilauge zersetzt erst bei mehrstündigem Kochen unter Bildung von Anilin, Ammoniak, Kohlendioxyd, Harnstoff und einer braunen amorphen Substanz. Reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von 1 oder 3-Phenyl-triazen-(1)-thiocarbonsäure-(3 oder 1)-amid (S. 692). — $C_6H_5\cdot N_3K\cdot CN + H_2O$. Fast farblose, lichtempfindliche Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol.

1 oder 3-Phenyl-triazen-(1)-thiocarbonsäure-(3 oder 1)-amid, N-Benzoldiazo-thioharnstoff $C_7H_8N_4S = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-cyan-triazen-(1) und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von etwas Ammoniak (W., L., *B.* **37**, 2380). — Fast farblose Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 110—111°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, weniger in Benzol, Ligroin. — Wird von Säuren rasch zerlegt in Benzoldiazoniumsalz und Thioharnstoff. Gegen Alkalien sehr beständig.

3-Methyl-3-phenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, 3-Methyl-3-phenyl-1-cyan-triazen-(1) $C_8H_8N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot CN$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-cyan-triazens-(1) und Methyljodid in Methylalkohol bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd (W., L., *B.* **37**, 2379). — Fast farblose Blättchen. F: 69—70°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, weniger in Äther, Alkohol, Wasser. Unlöslich in Natronlauge. — Wird durch Säuren oder Alkalien in Methylanilin, Stickstoff und Cyansäure gespalten.

3-Methyl-3-phenyl-triazen-(1)-thiocarbonsäure-(1)-amid $C_8H_{10}N_4S = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot CS \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische, mit etwas Schwefelammonium versetzte Lösung von 3-Methyl-3-phenyl-1-cyan-triazen-(1) (W., L., *B.* **37**, 2381). — Nadeln. Zersetzt sich bei 97°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Chloroform.

3-Methyl-1-phenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N-Benzoldiazo-N-methyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{14}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 oder 3-Methyl-3 oder 1-phenyl-triazen-(1) (S. 686) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in Benzol (Dimroth, *B.* **38**, 677). Aus 1 oder 3-Phenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3 oder 1)-anilid (S. 691) Natriummethylat und Methyljodid in Methylalkohol (D., *B.* **40**, 2388). — Gelbstichige Nadeln (aus wenig absol. Alkohol). F: 104°. — Wird beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung in Benzoldiazoniumchlorid und N-Methyl-N'-phenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 348) gespalten (D., *B.* **38**, 677).

3-Äthyl-1-phenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N-Benzoldiazo-N-äthyl-N'-phenyl-harnstoff $C_{15}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 oder 3-Äthyl-3 oder 1-phenyl-triazen-(1) (S. 687) und Phenylisocyanat in Äther (D., *B.* **38**, 681). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol; ziemlich leicht löslich in Äther, schwer in Ligroin. — Wird von äther. Salzsäure bei 0° in N-Äthyl-N'-phenyl-harnstoff und Benzoldiazoniumchlorid gespalten.

1.3-Diphenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N-Benzoldiazo-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{19}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der Ligroinlösungen von Diazoaminobenzol und Phenylisocyanat (Goldschmidt, Molinari, *B.* **21**, 2559). — Fast weiß. Krystallinisch. F: 125°. — Zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure im wesentlichen in Phenol, N.N'-Diphenylharnstoff (Bd. XII, S. 352) und Stickstoff; gleichzeitig bilden sich Phenylisocyanat, Anilin und Kohlendioxyd.

1.3-Diphenyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-p-toluidid, N-Benzoldiazo-N-phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Diazoaminobenzol und p-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 955) (G., M., *B.* **21**, 2561). — Mikroskopische Nadeln. F: 134°. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Anilin, p-Toluidin, N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff, N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff, Phenol und Stickstoff.

3.3'-Carbonyl-bis-[1.3-diphenyl-triazen-(1)], N.N'-Bis-benzoldiazo-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{25}H_{20}ON_6 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diazoaminobenzol und Phosgen in Benzol (Sarauw, *B.* **14**, 2443). — Krystallinisch. Unlöslich in Benzol, Ligroin, unter Zersetzung löslich in Essigsäure und Alkohol. — Wird von heißem Wasser zersetzt unter Bildung von Stickstoff, Phenol und N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352).

3-Amino-benzoesäure-benzoldiazoamidin $C_{13}H_{13}N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-benzamidin (Bd. XIV, S. 391), Benzoldiazoniumchlorid und Natronlauge (Pinner, *B.* **28**, 487). — Gelber Niederschlag.

α.β-Bis-benzoldiazoamino-äthan $C_{14}H_{16}N_6 = C_6H_5 \cdot N_3H \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und 1.2-Diazido-äthan $N_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N_3$ (Bd. I, S. 103) in Äther (Forster, Fierz, Joshua, *Soc.* **93**, 1072). — Bräunliche Tafeln (aus Ligroin). F: 128° (Zers.). Sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Alkohol. — Verdünnte Säuren spalten $^2/_3$ des Stickstoffs ab unter Bildung von Anilin.

1 oder 3-Benzolsulfonyl-3 oder 1-phenyl-triazen-(1) $C_{12}H_{11}O_2N_3S = C_6H_5 \cdot N_3H \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzolsulfonsäureamid (Bd. XI, S. 39) in 1 Mol.-Gew. Natronlauge und überschüssiger Soda mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (Hinsberg, *B.* **27**, 599). — Nädelchen. Schmilzt gegen 102° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in kalter verdünnter Natronlauge. — Beim Erwärmen mit verd. Essigsäure entstehen Benzolsulfonsäureamid, Phenol und Stickstoff.

2.2'-Dichlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-anilin und salpetriger Säure (Niementowski, *C.* **1902 II**, 938). — Goldgelbe Spieße. Erweicht bei 80°, schmilzt bei 90°; sehr leicht löslich in organischen Solvenzien.

Cl Cl
◯·N:N·NH·◯

2'-Chlor-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2-Chlor-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Chlor-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (Vignon, Simonet, *C. r.* **139**, 569; *Bl.* [3] **31**, 1224). — Braunrote Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

Cl
◯·$N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

3.3'-Dichlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-anilin, verteilt in Natriumacetatlösung, einwirken (Goldschmidt, Bardach, *B.* **25**, 1357). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 107° (G., B.). — Gibt bei der Behandlung mit salzsaurem 3-Chlor-anilin glatt 2.3'-Dichlor-4-amino-azobenzol (S. 339) (Niementowski, *C.* **1902 II**, 938).

Cl Cl
◯·N:N·NH·◯

3'-Chlor-N-phenyl-diazoaminobenzol, [3-Chlor-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Chlor-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (Vignon, Simonet, *C. r.* **139**, 569; *Bl.* [3] **31**, 1225). — Blutrote Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

Cl
◯·$N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

4-Chlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_{10}N_3Cl = Cl\cdot$◯$\cdot N_3H\cdot$◯. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Chlor-anilin (Bamberger, *B.* **29**, 468) neben 4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol (Hantzsch, Perkin, *B.* **30**, 1413). Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Anilin (B.). — Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 87—88° (H., P., *B.* **30**, 1407), 86° (B.). — Liefert mit Phenylisocyanat in Benzol bei 6—8° 1-Phenyl-3-[4-chlor-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 694) (H., P., *B.* **30**, 1408).

4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3Cl_2 = Cl\cdot$◯$\cdot N:N\cdot NH\cdot$◯$\cdot Cl$. *B.* Bei der Einw. von salpetriger Säure auf eine alkoh. Lösung von 4-Chlor-anilin (Griess, *A.* **121**, 271). Neben 4-Chlor-diazoaminobenzol, aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Chlor-anilin (Hantzsch, Perkin, *B.* **30**, 1413). — *Darst.* Man löst 20 g 4-Chlor-anilin in 1 l Wasser, das gerade genügend Salzsäure enthält, um die Base in der Kälte in Lösung zu halten, gibt wäßr. Natriumnitritlösung (1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ auf 2 Mol.-Gew. Base) und die der vorhandenen Salzsäure entsprechende Menge Natriumacetat hinzu (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **53**, 670). — Ockerfarbige Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 124,5° (G.), 130° (M., Str.). — Läßt sich nicht in ein Aminoazoderivat umlagern (Niementowski, *C.* **1902 II**, 938). Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) und 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (S. 463) gespalten (M., Str.). Beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin in Anilinlösung auf 50—60° entsteht 4-Amino-azobenzol (S. 307) (Goldschmidt, Bardach, *B.* **25**, 1368). — $AgC_{12}H_8N_3Cl_2$. Gelbe Nadeln (M., Str.).

4.4'-Dichlor-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}N_3Cl_2 = Cl\cdot$◯$\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot$◯$\cdot Cl$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dichlor-diazoaminobenzol mit Äthyljodid und Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **53**, 671). — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85,5°. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und N-Äthyl-4-chlor-anilin (Bd. XII, S. 609) zerlegt.

4'-Chlor-N-phenyl-diazoaminobenzol, [4-Chlor-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}N_3Cl = Cl\cdot$◯$\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Chlor-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (Vignon, Simonet, *C. r.* **139**, 569; *Bl.* [3] **31**, 1225). — Ist bei gewöhnlicher Temperatur eine braunrote Paste. Erstarrt bei 0° zu einem feinen Krystallpulver, das gegen 20° schmilzt. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-[4-chlor-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-Benzoldiazo-N-phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{15}ON_4Cl$ = $Cl\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-diazoaminobenzol und Phenylisocyanat in Benzol bei 6—8° (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1408). — Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 126—127°.

2.4.2'.4'-Tetrachlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_7N_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine verdünnte alkoholische Lösung von 2.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 621) (GRIESS, *A.* **121**, 275). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 126,5°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Äther; leicht löslich in alkoh. Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Platinchlorid.

Cl·C₆H₃(Cl)·N:N·NH·C₆H₃(Cl)·Cl

2'.4'-Dichlor-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2.4-Dichlor-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{13}N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dichlor-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 570; *Bl.* [3] **31**, 1225). — Orangegelb. F: 35—40°.

$Cl\cdot C_6H_3(Cl)\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

2.5.2'.5'-Tetrachlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_7N_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 625) in möglichst wenig absolutem Alkohol durch Amylnitrit unter Kühlung (ZETTEL, *B.* **26**, 2472; HERSCHMANN, *B.* **27**, 767). Man fügt zu der Lösung von 2 Mol.-Gew. 2.5-Dichlor-anilin in Salzsäure 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und stumpft die Säure mit Natriumacetat ab (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3512). — Prismen (aus Ligroin); Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 170° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol und Äther (Z.). — Beim Kochen mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure entstehen 2.5-Dichlor-anilin und 2.5-Dichlor-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 431) (Z.; H.). Wird von rauchender Salzsäure bei 130° in 2.5-Dichlor-anilin und Tetrachlorhydrochinon (Bd. VI, S. 851) zerlegt (Z.). Gibt beim Erhitzen mit 2.5-Dichlor-anilin und salzsaurem 2.5-Dichlor-anilin auf 105—110° 2.5.2'.5'-Tetrachlor-4-amino-azobenzol (S. 340) (N., K.).

$C_6H_3Cl_2\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3Cl_2$

2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-diazoaminobenzol $C_{12}H_5N_3Cl_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt ein Gemenge aus 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) und Alkohol mit 1/2 Mol.-Gew. konz. Salzsäure und dann mit überschüssigem Isoamylnitrit (HANTZSCH, *B.* **30**, 2355). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 141°.

$C_6H_2Cl_3\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_2Cl_3$

2'.4'.6'-Trichlor-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2.4.6-Trichlor-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{12}N_3Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4.6-Trichlor-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 570; *Bl.* [3] **31**, 1226). — Braun. F: 38—39°.

$C_6H_2Cl_3\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

2'-Brom-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2-Brom-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Brom-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (V., S., *C. r.* **139**, 570; *Bl.* [3] **31**, 1226). — Rote Flüssigkeit.

$C_6H_4Br\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

3'-Brom-N-phenyl-diazoaminobenzol, [3-Brom-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Brom-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (V., S., *C. r.* **139**, 570; *Bl.* [3] **31**, 1226). — Rote Flüssigkeit.

$C_6H_4Br\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

1 oder 3-Methyl-3 oder 1-[4-brom-phenyl]-triazen-(1) $C_7H_8N_3Br$ = $Br\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2394; FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2056. — *B.* Man läßt auf 4-Brom-1-azido-benzol (Bd. V, S. 277) Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit einer ammoniakhaltigen Salmiaklösung unter Eiskühlung (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2397; vgl. D., *B.* **38**, 671). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86—86,5°.

4-Brom-diazoaminobenzol $C_{12}H_{10}N_3Br$ = $Br\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und 4-Brom-benzol-diazoniumnitrat-(1) in Wasser (GRIESS, *B.* **7**, 1618; vgl. HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1395). Aus 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) und Benzoldiazoniumnitrat in Wasser GR. *A.* **137**, 60; vgl. H., P., *B.* **30**, 1398). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). Schmilzt,

langsam erhitzt, bei 99,5—100,5°, schnell erhitzt, bei 102—102,5° (BAMBERGER, *B.* **28**, 839 Anm. 1). F: 104—105° (H., P., *B.* **30**, 1395). Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol (GR., *A.* **137**, 60). — Gibt in absol. Alkohol bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 4-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 434) (ELSINGHORST, Dissertation [Erlangen 1884], S. 11). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Phenol, 4-Brom-anilin, 4-Brom-phenol (Bd. VI, S. 198) und Anilin (H., P., *B.* **30**, 1404). Wird durch Benzolsulfinsäure glatt in 4-Brom-anilin und Benzoldiazophenylsulfon (S. 33) gespalten; das letztere addiert sodann noch 1 Mol.-Gew. Benzolsulfinsäure unter Bildung von α.β-Dibenzolsulfonyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 415) (H., *B.* **31**, 640). Liefert mit Phenylisocyanat in Ligroin bei 40° 1-Phenyl-3-[4-brom-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.) (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2569; H., P., *B.* **30**, 1405).

4-Chlor-4'-brom-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3ClBr$ = Br·C_6H_4·N_3H·C_6H_4·Cl. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1409). Aus 4-Brom-anilin und 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid (H., P.). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 138—139°.

4.4'-Dibrom-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3Br_2$ = Br·C_6H_4·N:N·NH·C_6H_4·Br. *B.* Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 4-Brom-anilin mit nitrosen Gasen (GRIESS, *A.* **121**, 269). Neben 4-Brom-diazoaminobenzol, aus 4-Brom-anilin und Benzoldiazoniumchlorid in Methylalkohol unter Kühlung (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1412). Aus 4-Brom-anilin in Alkohol durch 4-Brom-benzol-diazoniumnitrat-(1) in Wasser (G., *Soc.* **20**, 71). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 435). F: 145° (G., *A.* **121**, 269), 146—147° (H., P.). Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (G., *A.* **121**, 269). — $2C_{12}H_9N_3Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Fahlgelbe haarfeine Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (G., *A.* **121**, 270).

4.4'-Dibrom-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}N_3Br_2$ = Br·C_6H_4·N:N·N(CH_3)·C_6H_4·Br. *B.* Aus 4.4'-Dibrom-diazoaminobenzol, alkoholischem Kali und Methyljodid (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 435). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 100—100,5°. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in p-Chlor-brombenzol und N-Methyl-4-brom-anilin.

4'-Brom-N-phenyl-diazoaminobenzol, [4-Brom-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}N_3Br$ = Br·C_6H_4·N:N·N(C_6H_5)$_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 570; *Bl.* [3] **31**, 1226). — Hellrote Flüssigkeit.

1-Phenyl-3-[4-brom-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-Benzoldiazo-N-phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{15}ON_4Br$ = Br·C_6H_4·N(CO·NH·C_6H_5)·N:N·C_6H_5. *B.* Aus 4-Brom-diazoaminobenzol und Phenylisocyanat in Ligroin bei 40° oder besser in trocknem Benzol bei 6—8° (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1405; vgl. GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2569). — Krystalle (aus trocknem Benzol). F: 132° (H., P.). — Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird 4-Brom-carbanilid (Bd. XII, S. 645) abgespalten (G., M.).

1-Phenyl-3-[4-brom-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-p-toluidid, N-Benzoldiazo-N-[4-brom-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{17}ON_4Br$ = Br·C_6H_4·N(CO·NH·C_6H_4·CH_3)·N:N·C_6H_5. *B.* Aus 4-Brom-diazoaminobenzol und p-Tolylisocyanat in Ligroin (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2570). — F: 138°.

3.3'-Carbonyl-bis-[1-phenyl-3-(4-brom-phenyl)-triazen-(1)], N.N'-Bis-benzoldiazo-N.N'-bis-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_{25}H_{18}ON_6Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-diazoaminobenzol und Phosgen in Benzol (SARAUW, *B.* **15**, 44). — Gelblichweiß, krystallinisch. — Wird beim Kochen mit Wasser in 4.4'-Dibromcarbanilid (Bd. XII, S. 645), Phenol und Stickstoff zerlegt.

Br·C_6H_4·N·N:N·C_6H_5
CO
Br·C_6H_4·N·N:N·C_6H_5

2.4.2'.4'-Tetrabrom-diazoaminobenzol $C_{12}H_7N_3Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die sehr verdünnte alkoholische Lösung von 2.4-Dibrom-anilin (GRIESS, *A.* **121**, 273). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 167,5°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Äther.

Br·C_6H_3(Br)·N:N·NH·C_6H_3(Br)·Br

2.5.2'.5'-Tetrabrom-diazoaminobenzol $C_{12}H_7N_3Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 2.5-Dibrom-anilin in Eisessig, gibt überschüssige starke Schwefelsäure und dann allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit hinzu, verdünnt mit Wasser und

$C_6H_3Br_2$·N:N·NH·$C_6H_3Br_2$

erwärmt mehrere Stunden (MELDOLA, ANDREWS, *Chem. N.* **71**, 279). — Bräunliche Nadeln (aus Benzol). F: 234—235°[1]).

2'.6'-Dibrom-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2.6-Dibrom-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{13}N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.6-Dibrom-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 570; *Bl.* [3] **31**, 1227). — Rot. F: 80°.

Br, Br: $\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

2.4.6-Tribrom-diazoaminobenzol $C_{12}H_8N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer alkoh. Anilinlösung mit 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrat-(1) (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 121). Aus 2.4.6-Tribrom-anilin und Benzoldiazoniumchlorid (VAUBEL, *Z. Ang.* **15**, 1209). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 104°; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Äther (S.). — Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Benzol; beim Kochen mit Eisessig entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin (S.). Bei der Zersetzung mit Salzsäure bilden sich 2.4.6-Tribrom-anilin und Phenol (V.).

Br, Br, Br: $\cdot N_3H\cdot$

2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-diazoaminobenzol $C_{12}H_5N_3Br_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge, neben 2.4.6-Tribrom-benzol-diazoniumnitrat-(1), bei längerem Einleiten von nitrosen Gasen (aus As_2O_3 + Salpetersäure) in ein Gemenge von 2.4.6-Tribrom-anilin und Alkohol unter starker Kühlung (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] **27**, 120). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 158° unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, leichter in Chloroform, sehr leicht in heißem Benzol. — Wird durch Kochen mit Alkohol oder Benzol nicht verändert. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig unter Stickstoffentwicklung.

Br, Br, Br: $\cdot N:N\cdot NH\cdot$ Br, Br, Br

2'.4'.6'-Tribrom-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2.4.6-Tribrom-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{12}N_3Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4.6-Tribrom-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 570; *Bl.* [3] **31**, 1227). — Gelbbraune Krystalle. F: 48°.

Br, Br, Br: $\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

4-Jod-diazoaminobenzol $C_{12}H_{10}N_3I = I\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Anilin (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1413). Neben 4.4'-Dijod-diazo-aminobenzol, aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Jod-anilin (H., P., *B.* **30**, 1413). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 118—119° (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1409).

4.4'-Dijod-diazoaminobenzol $C_{12}H_9N_3I_2 = I\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot I$. *B.* Aus 4-Jod-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 4-Jod-anilin (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1409). Entsteht in wechselnden Mengen auch aus Benzoldiazoniumchlorid und 4-Jod-anilin in Methylalkohol (H., P., *B.* **30**, 1413). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 165—166° (H., P., *B.* **30**, 1409).

4'-Jod-N-phenyl-diazoaminobenzol, [4-Jod-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}N_3I = I\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Jod-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 571; *Bl.* [3] **31**, 1228). — Dunkelrote Flüssigkeit.

2'.4'-Dijod-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2.4-Dijod-benzol-diazo]-diphenylamid $C_{18}H_{13}N_3I_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2.4-Dijod-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (V., S., *C. r.* **139**, 571; *Bl.* [3] **31**, 1228). — Braun. F: 70°.

I, I: $\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

2-Nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) und Anilin in Äther (BAMBERGER, *B.* **28**, 237). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104,5—105°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig.

NO_2: $\cdot N_3H\cdot$

[1]) In der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von RAIFORD, BREN, *Am. Soc.* **51**, 2541 wird für 2.5.2'.5'-Tetrabrom-diazoaminobenzol der Schmelzpunkt 185° angegeben.

2.2'-Dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Versetzen von 2-Nitro-anilin, gelöst in kaltem Eisessig, mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **67**, 52). — Gelbe Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). F: 196—196,5°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

$C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4(NO_2)$

2'-Nitro-N-phenyl-diazoaminobenzol, [2-Nitro-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 569; *Bl.* [3] **31**, 1222). — Blutrote Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

$C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

3-Nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Anilin in Gegenwart von Natriumacetatlösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2572). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 131° (G., Mo.), 129° (HANTZSCH, PERKIN, *B.* **30**, 1410). — Gibt bei der Einw. von Salzsäure 3-Nitro-anilin und 3'-Nitro-4-amino-azobenzol (S. 311) (MELDOLA, HANES, *Chem. N.* **69**, 309). Liefert beim Erwärmen mit Phenylisocyanat in Äther 1-Phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 698) (G., Mo.).

$C_6H_4(NO_2)\cdot N_3H\cdot C_6H_5$

3-Brom-3'-nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 3-Brom-anilin in Gegenwart von Natriumacetatlösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2576). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 106°. Ziemlich schwer löslich in Äther. — Liefert beim Erwärmen in äther. Suspension mit Phenylisocyanat 1-[3-Brom-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 699).

$C_6H_4(NO_2)\cdot N_3H\cdot C_6H_4Br$

4'-Brom-3-nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 4-Brom-anilin in Gegenwart von Natriumacetatlösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2575). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 155° (G., Mo.). — Liefert beim Kochen in alkoh. Lösung mit Methyljodid und KOH ein zwischen 125° und 138° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 4-Brom-3'-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol und 4'-Brom-3-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 427; **57**, 786; vgl. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564), mit Äthyljodid und KOH ein zwischen 96° und 117° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 4-Brom-3'-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol und 4'-Brom-3-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol (ME., ST.; vgl. SM., W.). 4'-Brom-3-nitro-diazoaminobenzol liefert mit Phenylisocyanat in Äther 1-[4-Brom-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 699) (G., Mo.).

$C_6H_4(NO_2)\cdot N_3H\cdot C_6H_4Br$

3.3'-Dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Lösung von 3-Nitro-anilin (GRIESS, *A.* **121**, 272). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf eine Lösung von 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-anilin in verd. Salzsäure (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* **19**, 3243; *Soc.* **51**, 107; vgl. ODDO, *G.* **20**, 649). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195,5° (G.), 194° (M., ST., *B.* **19**, 3243). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (G.), leicht löslich in Essigsäure; unlöslich in heißen wäßrigen Alkalien; löslich in alkoh. Alkali mit orangebrauner Farbe (M., ST., *B.* **19**, 3244). — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 3-Nitro-anilin gespalten (M., ST., *Soc.* **51**, 441). Beim Erhitzen von 3.3'-Dinitro-diazoaminobenzol mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° werden 3-Chlor-1-nitro-benzol und 3-Nitro-anilin gebildet (M., ST., *B.* **19**, 3244; *Soc.* **51**, 108). 3.3'-Dinitro-diazoaminobenzol gibt beim Kochen mit alkoh. Kali und Methyljodid 3.3'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol (S. 698) (M., ST., *Soc.* **53**, 667). Liefert beim Erwärmen mit Phthalylchlorid N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) (PAWLEWSKI, *B.* **27**, 3430).

$C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4(NO_2)$

4'-Brom-3-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-3-nitro-anilin in verd. Salzsäure (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 426). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160,5—161° (M., ST., *Soc.* **55**, 426). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4-Brom-3'-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol ein zwischen 125° und 138° schmelzendes Produkt (M., ST., *Soc.* **57**, 786; vgl. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564). 4'-Brom-3-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-3-nitro-anilin zerlegt (M., ST., *Soc.* **55**, 426).

$C_6H_4(NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4Br$

4-Brom-3'-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und oxalsaurem N-Methyl-4-brom-anilin in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 425). —

$C_6H_4(NO_2)\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4Br$

Ockerfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (M., St., *Soc.* **55**, 425). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4′-Brom-3-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol ein zwischen 125° und 138° schmelzendes Produkt (M., St., *Soc.* **57**, 786; vgl. Smith, Watts, *Soc.* **97** [1910], 564). 4-Brom-3′-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-4-brom-anilin zerlegt (M., St., *Soc.* **55**, 426).

3.3′-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.3′-Dinitro-diazoaminobenzol in alkoh. Kali mit Methyljodid (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **53**, 667). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-3-nitro-anilin zerlegt; heiße konzentrierte Salzsäure erzeugt N-Methyl-3-nitro-anilin und 3-Chlor-1-nitro-benzol.

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\text{-}NO_2$

4′-Chlor-3-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem N-Äthyl-3-nitro-anilin in Wasser (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **53**, 675). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129,5°. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 4-Chlor-benzoldiazoniumchlorid und N-Äthyl-3-nitro-anilin zerlegt.

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Cl$

4′-Brom-3-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-3-nitro-anilin in verd. Salzsäure in Gegenwart von Natriumacetat (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **55**, 428). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136° (M., St., *Soc.* **55**, 428). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4-Brom-3′-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol ein zwischen 96° und 117° schmelzendes Produkt (M., St., *Soc.* **57**, 785; vgl. Smith, Watts, *Soc.* **97** [1910], 564). 4′-Brom-3-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol wird durch kalte konzentrierte Salzsäure in 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-3-nitro-anilin gespalten (M., St., *Soc.* **55**, 429).

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Br$

4-Chlor-3′-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem N-Äthyl-4-chlor-anilin in Wasser unter Kühlung (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **53**, 674). — Ockergelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 106°. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid und N-Äthyl-4-chlor-anilin gespalten.

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot Cl$

4-Brom-3′-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Mischen einer Lösung von diazotiertem 3-Nitro-anilin mit einer Lösung von salzsaurem N-Äthyl-4-brom-anilin (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **55**, 428). — Ockerfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 111° (M., St., *Soc.* **55**, 428). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4′-Brom-3-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol ein zwischen 96° und 117° schmelzendes Produkt (M., St., *Soc.* **57**, 785; vgl. Smith, Watts, *Soc.* **97** [1910], 564). 4-Brom-3′-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-4-brom-anilin zerlegt (M., St., *Soc.* **55**, 428).

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot Br$

3.3′-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3′-Dinitro-diazoaminobenzol, alkoh. Kali und Äthyljodid (Meldola, Streatfeild, *B.* **19**, 3245; *Soc.* **51**, 108). Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem N-Äthyl-3-nitro-anilin (M., St., *B.* **19**, 3248; *Soc.* **51**, 111). — Weißgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (M., St.). — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-3-nitro-anilin zerlegt (M., St., *Soc.* **51**, 441). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° 3-Chlor-1-nitro-benzol und N-Äthyl-3-nitro-anilin (M., St., *B.* **19**, 3244; *Soc.* **51**, 108).

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\text{-}NO_2$

3′-Nitro-N-phenyl-diazoaminobenzol, [3-Nitro-benzoldiazo]-diphenylamid $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (Vignon, Simonet, *C. r.* **139**, 569; *Bl.* [3] **31**, 1223). — Hellrote Flüssigkeit. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$

1-Phenyl-3-[3-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N′-Benzoldiazo-N-phenyl-N′-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{15}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer äther. Lösung von 3-Nitro-diazoaminobenzol mit Phenylisocyanat (Goldschmidt, Molinari, *B.* **21**, 2573). — Weiße Nadeln. F: 104°. — Zerfällt beim Kochen mit Benzol in Stickstoff und 3-Nitro-carbanilid.

$NO_2\text{-}C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$

1-[3-Brom-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-[3-Brom-benzoldiazo]-N-phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{14}O_3N_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Brom-3'-nitro-diazoaminobenzol in äther. Suspension mit Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2576). — Weiße Nadeln. F: 128°. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird 3-Nitro-carbanilid erhalten.

NO_2 ... Br
$C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4$

1-[4-Brom-phenyl]-3-[3-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-[4-Brom-benzoldiazo]-N-phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{19}H_{14}O_3N_5Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Brom-3-nitro-diazoaminobenzol und Phenylisocyanat in Äther (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2575). — Nadeln. F: 134°. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure werden 3-Nitro-carbanilid und 4-Brom-phenol sowie 3-Nitro-anilin, wenig 4-Brom-anilin, etwas Anilin und wenig Carbanilid erhalten.

NO_2
$C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot Br$

4-Nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_{10}O_2N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und Anilin in Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, BINDER, *B.* 20, 3014). Aus 1 g 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) (S. 485) und 0,55 g Anilin in absol. Alkohol (BAMBERGER, *B.* 28, 839). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 148° unter Zersetzung (N., BI.). — Liefert mit Brom in Benzol unter Kühlung Benzoldiazoniumbromid und 2-Brom-4-nitro-anilin (N., BI.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Phenol und 4-Nitro-anilin (N., BI.). Beim Erwärmen von 4-Nitro-diazoaminobenzol mit überschüssigem Phenol und etwas Ätznatron auf 60° entstehen 4-Nitro-anilin und 4-Oxy-azobenzol (N., BI.). 4-Nitro-diazoaminobenzol wird durch Benzolsulfinsäure fast glatt in 4-Nitro-anilin und Benzoldiazophenylsulfon (S. 33) gespalten; nebenher entstehen Spuren von Anilin (HANTZSCH, *B.* 31, 641). Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 60° entstehen 4-Nitro-anilin, 4-Amino-azobenzol (S. 307) und 4'-Nitro-4-amino-azobenzol (S. 311) (N., BI.). Liefert mit Phenylisocyanat in Äther 1-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 702) (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2572).

4-Chlor-4'-nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_2N_4Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. *B.* Wurde einmal in geringer Menge erhalten bei der Einw. von diazotiertem 4-Nitro-anilin auf 4-Chlor-anilin in salzsaurer Lösung, neben anderen Produkten (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* 53, 673). — Ockerfarbige Oktaeder (aus Alkohol). F: 181° (Zers.).

4-Brom-4'-nitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_2N_4Br = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot Br$. *B.* Bei der Einw. von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf 4-Brom-anilin (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* 21, 2574). — Orangerote Blättchen (aus Benzol). F: 184° (G., Mo.). — Liefert beim Kochen in alkoh. Lösung mit Methyljodid und KOH ein bei 150,5—151° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 4-Brom-4'-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol und 4'-Brom-4-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol (ME., ST., *Soc.* 55, 421; vgl. SMITH, WATTS, *Soc.* 97 [1910], 564), mit Äthyljodid und KOH ein bei 115—116° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 4-Brom-4'-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol und 4'-Brom-4-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol (ME., ST.; vgl. SM., W.).

2.4'-Dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 2-Nitro-anilin oder aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 4-Nitro-anilin (MELDOLA, STREATFEILD, *Chem. N.* 73, 129). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 192—193° unter Zersetzung. Löslich in Alkalien mit rötlicher Farbe. — Wird durch konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in 2-Nitro-anilin, 4-Nitro-anilin, 2-Nitro- und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) zerlegt.

NO_2
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4$

3.4'-Dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 4-Nitro-anilin und diazotiertem 3-Nitro-anilin (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* 19, 3240; *Soc.* 51, 102). Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem 3-Nitro-anilin (M., ST., *B.* 19, 3246; *Soc.* 51, 109; 55, 415). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223—224° (HANTZSCH, PERKIN, *B.* 30, 1395). — 3.4'-Dinitro-diazoaminobenzol wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1), 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1), 3-Nitro-anilin und 4-Nitro-anilin zerlegt (M., ST., *Soc.* 51, 439). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° 3-Chlor-1-nitro-benzol, 4-Chlor-1-nitro-benzol, 3-Nitro-anilin, 4-Nitro-anilin und Stickstoff (M., ST., *B.* 19, 3241; *Soc.* 51, 103). Liefert beim 10-stdg. Kochen in alkoh. Lösung mit Methyljodid und Kalilauge ein bei 148° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 3.4'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol und 4.3'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol (M., ST., *Soc.* 53, 666; vgl. SMITH, WATTS, *Soc.* 97 [1910],

NO_2
$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4$

564), mit Äthyljodid und KOH ein bei 152—153° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 3.4'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol und 4.3'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol (M., St., *B.* **19**, 3239; *Soc.* **51**, 105; **55**, 417; vgl. Sm., W.).

4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_9O_4N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine kalte alkoholische Lösung von 4-Nitro-anilin (Griess, *A.* **121**, 271). Entsteht ferner beim Schütteln von 4-Nitro-anilin, gelöst in einer Mischung gleicher Volume Essigester und trocknem Äther, mit einer Lösung von nitrosen Gasen (aus arseniger Säure + Salpetersäure, D: 1,34) in Chloroform bei —5° (Bamberger, *B.* **27**, 1952). Beim Zusatz einer Lösung von Stickstoffpentoxyd in Tetrachlorkohlenstoff zu einer äther. Lösung von 4-Nitro-anilin (Hoff, *A.* **311**, 97). Man löst 4-Nitro-anilin in sehr wenig konz. Salzsäure, verdünnt mit so viel Wasser, daß noch eine Lösung bestehen bleibt, und versetzt dann in der Kälte mit Natriumnitritlösung (1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ auf 2 Mol.-Gew. 4-Nitro-anilin) (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **49**, 627; vgl. Oddo, *G.* **20**, 645). Beim Schütteln einer sehr schwach erwärmten Lösung von 4-Nitro-anilin in Essigester mit überschüssigem Amylnitrit (Pawlewski, *B.* **27**, 1565). Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) bei der Einw. von überschüssigem Ammoniumacetat (Bucherer, *Z. Ang.* **22**, 734, 735; Bu., Wolff, *B.* **42**, 885). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol); orangegelbe Blättchen (aus Benzol). Zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich je nach der Art des Erhitzens zwischen 220° und 236° (M., St., *Soc.* **67**, 51). Schwer löslich in kochendem Alkohol und Aceton, sehr wenig in Chloroform und Benzol (M., St., *Soc.* **49**, 627). Löst sich in kaltem alkoholischem Kali oder Natron mit roter Farbe, mit gleicher Farbe in kochendem wäßrigem Alkali (M., St., *Soc.* **49**, 627). — Gibt bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin (M., St., *Soc.* **49**, 628). Erwärmt man 2 g 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol in 100 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 4—6 g KOH in 200 ccm 45%igem Alkohol 2—4 Stdn. auf dem Wasserbad, so erhält man die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N_5$ (s. u.) (Paw., *B.* **27**, 1566). Dieselbe Verbindung entsteht beim Kochen von 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol mit methylalkoholischem Natriummethylat (Paw., *B.* **27**, 1566). Kocht man 6 g 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol in 150 ccm 95%igem Alkohol eine Stunde mit einer Lösung von 20 g KOH in 150 ccm 95%igem Alkohol, so erhält man die Verbindung $C_{12}H_9ON_5$ (s. u.) (Paw., *B.* **27**, 1567). Dieselbe Verbindung entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 5 g 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol mit einem Überschuß von Methylalkohol und 10 g KOH (Paw., *B.* **27**, 1567). 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 4-Nitro-anilin (M., St., *Soc.* **51**, 439), beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbad 4-Nitro-anilin, 4-Chlor-1-nitro-benzol und Stickstoff (M., St., *Soc.* **49**, 629). Liefert beim Erwärmen mit Phthalylchlorid N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3210) (Paw., *B.* **27**, 3430). — Salze. Die meisten Salze sind explosiv; mit Ausnahme der Alkalisalze sind alle Salze in Wasser und Alkohol unlöslich (M., St., *Soc.* **51**, 445). Natriumsalz. Bronzeglänzende, grünstichig stahlblaue Nadeln. Äußerst wenig löslich in kaltem Alkohol und in alkalihaltigem Wasser; kann zum Nachweis sehr geringer Mengen 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol benutzt werden (Bam., *B.* **27**, 1952). — $Cu(C_{12}H_8O_4N_5)_2$. Schokoladebraun, amorph (M., St., *Soc.* **51**, 447). — $AgC_{12}H_8O_4N_5$. Hellrotes Pulver (M., St., *Soc.* **51**, 446). — $Cd(C_{12}H_8O_4N_5)_2$. Stahlblau schimmernde Schuppen, die beim Trocknen hellrot werden (M., St., *Soc.* **51**, 447). — $Co(C_{12}H_8O_4N_5)_2$. Stahlblau schimmernde Schuppen (M., St., *Soc.* **51**, 448).

Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N_5$. *B.* Bei 2—4-stdg. Erwärmen von 2 g 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol in 100 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 4—6 g KOH in 200 ccm 45%igem Alkohol auf dem Wasserbade (Pawlewski, *B.* **27**, 1566). Beim Kochen von 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol mit methylalkoholischem Natriummethylat (P., *B.* **27**, 1566). — Ziegelrotes Pulver. F: 225—227°. Schwer löslich. — Gibt beim Kochen mit konzentriertem alkoholischem Kali die Verbindung $C_{12}H_9ON_5$.

Verbindung $C_{12}H_9ON_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 6 g 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol in 150 ccm 95%igem Alkohol mit einer Lösung von 20 g KOH in 150 ccm 95%igem Alkohol (Pawlewski, *B.* **27**, 1567). Bei 1-stdg. Erwärmen von 5 g 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol mit einem Überschuß von Methylalkohol und 10 g KOH auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (P., *B.* **27**, 1567). Entsteht auch durch Kochen der Verbindung $C_{12}H_{11}O_2N_5$ (s. o.) mit konzentriertem alkoholischem Kali (P., *B.* **27**, 1568). — Kupferrotes amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 255—260°, ohne zu schmelzen. Löslich in Essigester, Aceton und Methylalkohol mit roter Farbe.

4'-Brom-4-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_4Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Br$. *B.* Aus N-Methyl-4-nitro-anilin in viel kaltem Alkohol und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **55**, 419). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164° (Zers.). Sehr schwer

löslich in kochendem Alkohol. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-4-nitro-anilin zerlegt.

4.3'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und salzsaurem N-Methyl-4-nitro-anilin in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **53**, 668). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177° (M., ST.). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 3.4'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol ein bei 148° schmelzendes Produkt (M., ST., *Soc.* **53**, 666; vgl. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564). 4.3'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol gibt mit konz. Salzsäure in der Kälte 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-4-nitro-anilin, in der Wärme N-Methyl-4-nitro-anilin und 3-Chlor-1-nitro-benzol (M., ST.).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

4'-Nitro-N-methyl-diazoaminobenzol, [4-Nitro-benzoldiazo]-methylanilid $C_{13}H_{12}O_2N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$[1]. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Methylanilin in Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3017). Bei der Einw. von 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) auf Methylanilin in absol. Alkohol (BAMBERGER, *B.* **28**, 844). Entsteht ferner aus 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) und Methylanilin in absol. Alkohol (BA., *B.* **28**, 845). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin) (BA., MEIMBERG, *B.* **28**, 1887 Anm. 2). F: 134°; schwer löslich in heißem Alkohol (N., BI.). — Entwickelt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren keinen Stickstoff (N., BI.). Liefert in Eisessig-Lösung mit α-Naphthol [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) und wenig [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) (S. 151) (BA., M., *B.* **28**, 1894), mit α-Naphthylamin [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 362) (BA., M., *B.* **28**, 1893).

4-Brom-4'-nitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_2N_4Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot Br$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und oxalsaurem N-Methyl-4-brom-anilin in Wasser (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 418). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 151—151,5°. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in N-Methyl-4-brom-anilin und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) zerlegt.

3.4'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und salzsaurem N-Methyl-3-nitro-anilin in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **53**, 667). — Gelbe Nadeln. F: 168° (M., ST.). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4.3'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol ein bei 148° schmelzendes Produkt (M., ST., *Soc.* **53**, 666; vgl. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564). 3.4'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol gibt mit konz. Salzsäure in der Kälte 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-3-nitro-anilin, in der Wärme N-Methyl-3-nitro-anilin und 4-Chlor-1-nitro-benzol (M., ST.).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

4.4'-Dinitro-N-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{11}O_4N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol und Methyljodid in alkoh. Kalilauge (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **53**, 666). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. — Gibt mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Methyl-4-nitro-anilin, in der Wärme N-Methyl-4-nitro-anilin und 4-Chlor-1-nitro-benzol.

4'-Brom-4-nitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_4Br = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Br$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von N-Äthyl-4-nitro-anilin mit einer Lösung von 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 424). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 124—125°. — Bei der Zersetzung durch kalte konzentrierte Salzsäure entstehen 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-4-nitro-anilin.

4.2'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4'-Dinitro-diazoaminobenzol in alkoh. Lösung mit Äthyljodid und KOH (MELDOLA, STREATFEILD, *Chem. N.* **73**, 129). Durch Kupplung von diazotiertem 2-Nitro-anilin mit N-Äthyl-4-nitro-anilin (M., ST.). — Orangefarbige Nadeln. F: 177—179°. — Gibt durch längeres Erhitzen mit konz. Salzsäure bei 80—90° 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-4-nitro-anilin.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

4.3'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 3-Nitro-anilin und salzsaurem N-Äthyl-4-nitro-anilin (MELDOLA, STREAT-

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WITT, KOPETSCHNI, *B.* **45**, 1143.

FEILD, *B.* **19**, 3246; *Soc.* **51**, 110). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°; schwer löslich in kochendem Alkohol (M., St., *B.* **19**, 3247; *Soc.* **51**, 110). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 3.4'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol ein bei 152—153° schmelzendes Produkt (M., St., *Soc.* **57**, 785; vgl. Smith, Watts, *Soc.* **97** [1910], 567). 4.3'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol gibt mit konz. Salzsäure in der Kälte 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-4-nitro-anilin (M., St., *Soc.* **51**, 442), in der Wärme N-Äthyl-4-nitro-anilin und 3-Chlor-1-nitro-benzol (M., St., *B.* **19**, 3247; *Soc.* **51**, 110).

4' - Nitro - N - äthyl - diazoaminobenzol, [4 - Nitro - benzoldiazo] - äthylanilid $C_{14}H_{14}O_2N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_5$[1]. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) und Äthylanilin in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (Bamberger, *B.* **28**, 845). Bei der Einw. von 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) auf Äthylanilin in absol. Alkohol (B.). Entsteht ferner aus 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) und Äthylanilin in absol. Alkohol (B.). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin) (B., Meimberg, *B.* **28**, 1887 Anm. 2). F: 114—115°; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol (B., *B.* **28**, 845). — Liefert in Eisessig mit α-Naphthol [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthol-(1) (S. 155) und wenig [4-Nitro-benzol]- ⟨1 azo 2⟩-naphthol-(1) (S. 151) (B., M., *B.* **28**, 1894), mit α-Naphthylamin [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 4⟩-naphthylamin-(1) (S. 362) (B., M.).

4 - Brom - 4' - nitro - N - äthyl - diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_2N_4Br$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot Br$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem N-Äthyl-4-brom-anilin in Gegenwart von Natriumacetat (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **55**, 423). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-4-brom-anilin zerlegt.

3.4'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und N-Äthyl-3-nitro-anilin (Meldola, Streatfeild, *B.* **19**, 3247; *Soc.* **51**, 111, 442). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 187°; schwer löslich in Alkohol (M., St., *B.* **19**, 3247; *Soc.* **51**, 111). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4.3'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol ein bei 152—153° schmelzendes Produkt (M., St., *Soc.* **57**, 785; vgl. Smith, Watts, *Soc.* **97** [1910], 567). 3.4'-Dinitro-N-äthyl-diazoaminobenzol gibt mit konz. Salzsäure in der Kälte 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und N-Äthyl-3-nitro-anilin, in der Wärme N-Äthyl-3-nitro-anilin und 4-Chlor-1-nitro-benzol (M., St., *Soc.* **51**, 442, 444). Bei der Reduktion in siedender alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure werden p-Phenylendiamin und N-Äthyl-m-phenylendiamin erhalten (M., St., *Soc.* **51**, 444).

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4(NO_2)$

4.4' - Dinitro - N - äthyl - diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol und Äthyljodid in alkoh. Kalilauge (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **49**, 630). Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem N-Äthyl-4-nitro-anilin (M., St., *B.* **19**, 3247; *Soc.* **51**, 111). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191—192°; unlöslich in Alkalien (M., St., *Soc.* **49**, 630). — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr unter Bildung von 4-Chlor-1-nitro-benzol, N-Äthyl-4-nitro-anilin und Stickstoff zerlegt (M., St., *Soc.* **49**, 630).

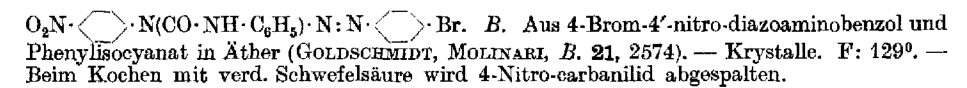
4.4' - Dinitro - N - allyl - diazoaminobenzol $C_{15}H_{13}O_4N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 4.4'-Dinitro-diazoaminobenzol durch Kochen in alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd und Allyljodid (Meldola, Streatfeild, *Chem. N.* **73**, 130). — Gelbe Nadeln. F: 164—165°.

4' - Nitro - N - phenyl - diazoaminobenzol, [4 - Nitro - benzoldiazo] - diphenylamid $C_{18}H_{14}O_2N_4$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Aus diazotiertem 4-Nitro-anilin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (Vignon, Simonet, *C. r.* **139**, 569; *Bl.* [3] **31**, 1224). — Braunrot. F: 63°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-[4-nitro-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-Benzoldiazo-N - phenyl - N' - [4 - nitro - phenyl] - harnstoff $C_{19}H_{15}O_3N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-diazoaminobenzol und Phenylisocyanat in Äther (Goldschmidt, Molinari, *B.* **21**, 2572). — Weiße Nadeln. F: 115°. — Zerfällt beim Kochen mit Benzol unter Bildung von 4-Nitro-carbanilid.

1 - [4 - Brom - phenyl] - 3 - [4 - nitro - phenyl] - triazen - (1) - carbonsäure - (3) - anilid, N' - [4 - Brom - benzoldiazo] - N - phenyl - N' - [4 - nitro - phenyl] - harnstoff $C_{19}H_{14}O_3N_5Br$ =

[1] Vgl. Fußnote auf S. 701.



$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot Br$. *B.* Aus 4-Brom-4'-nitro-diazoaminobenzol und Phenylisocyanat in Äther (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2574). — Krystalle. F: 129°. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird 4-Nitro-carbanilid abgespalten.

2.2'-Dibrom-4.4'-dinitro-diazoaminobenzol $C_{12}H_7O_4N_5Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 2-Brom-4-nitro-anilin mit verd. Salzsäure und Natriumnitrit (1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ auf 2 Mol.-Gew. Base) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **53**, 669). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + Toluol). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol.

2. Triazene $C_7H_9N_3$.

1. ***o-Tolyltriazen*** $C_7H_9N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H_2$.

2'-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen 2'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol (S. 343) bei der Einw. von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf salzsaures o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 467). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°.

3'-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem o-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat; durch Lösen in Benzol und Fällen mit Petroläther wird die Hauptmenge des als Nebenprodukt entstandenen 3'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzols (S. 343) entfernt; der Eindampfungsrückstand der Mutterlaugen wird mechanisch getrennt (M., *J. pr.* [2] **65**, 465). — Gelbe Nädelchen (aus viel Ligroin). F: 110—111°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur.

4'-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und salzsaurem o-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat, neben wenig 4'-Nitro-4-amino-3-methyl-azobenzol (S. 343); man trennt das Gemisch durch Auskochen mit viel Ligroin, in dem die Diazoaminoverbindung leichter löslich ist als die Aminoazoverbindung (M., *J. pr.* [2] **65**, 462). — Bildet bei raschem Abkühlen der Lösung in Ligroin braungelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 135°, die bei längerem Verweilen unter der Flüssigkeit in rote Nadeln vom Schmelzpunkt 138—141° übergehen. Letztere Form ist beständiger und weniger löslich.

3.3-Diphenyl-1-o-tolyl-triazen-(1), 2-Methyl-N'-phenyl-diazoaminobenzol, o-Toluoldiazodiphenylamid $C_{19}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit zu einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. o-Toluidinhydrochlorid und 1 Mol.-Gew. Diphenylamin (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 788; *Bl.* [3] **33**, 384). — Rotes, ziemlich beständiges Öl. Verdickt sich bei längerem Stehen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

1.3-Di-o-tolyl-triazen-(1), 2.2'-Dimethyl-diazoaminobenzol, o.o'-Diazoaminotoluol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt in eine auf —5° abgekühlte Lösung von 2 Mol.-Gew. o-Toluidin in 3 Mol.-Gew. verd. Salzsäure eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und hierauf soviel Natriumacetat ein, wie zur Bindung der Salzsäure notwendig ist; man läßt 6 Stdn. bei —5° stehen, löst das Produkt in wenig stark gekühltem Alkohol und fällt durch Zusatz von Eisstückchen (B. FISCHER, WIMMER, *B.* **20**, 1582). Aus 2 Mol.-Gew. o-Toluidin und 1 Mol.-Gew. Amylnitrit in Äther bei starker Kühlung (HEUSLER, *B.* **24**, 4161). — Orangegelbes Krystallpulver. F: 51° (B. F., W.; H.). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Benzol entsteht Acet-o-toluidid neben Indazol (Syst. No. 3473) (H.).

5.5'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 31 g 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844) in 400 ccm Eisessig bei 0° mit einer Lösung von 7 g Natriumnitrit (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **25**, 3155; vgl. NIEMENTOWSKI, *B.* **22**, 2566). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 212° (NIE.), bei 200—201° (W., NOE., G.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol (W., NOE., G.), leicht in Chloroform, Aceton und Benzol (NIE.). — Beim Kochen mit Eisessig entsteht 6-Nitro-indazol (Syst. No. 3473) neben 4-Nitro-2-amino-toluol (W., NOE., G.).

5.5'-Dinitro-2.2'-dimethyl-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{16}H_{17}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-2-äthylamino-toluol (Bd. XII, S. 845) mit einer verdünnten salzsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. diazotiertem 4-Nitro-2-amino-toluol bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (MacCallum, *Soc.* **67**, 250). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 125°. — Zerfällt bei $1^1/_2$-stdg. Kochen mit 4 Gew.-Tln. Eisessig in 6-Nitro-indazol (Syst. No. 3473) und 4-Nitro-2-äthylamino-toluol.

$CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$

5.3'(=5.5')-Dinitro-2-methyl-N-äthyl-diazoaminobenzol $C_{15}H_{15}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer verdünnten salzsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. diazotiertem 3-Nitro-anilin in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-2-äthyl-amino-toluol (Bd. XII, S. 845) in Eisessig bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (MacCallum, *Soc.* **67**, 250). — Gelbe Krystalle (aus Äther). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

$CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

4-Nitro-2-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) und essigsaurem Anilin (Bamberger, *B.* **28**, 241). Durch Einw. von Anilin auf 5-Nitro-toluol-diazomethyläther-(2) (S. 499) in äther. Lösung (B.). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol), orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°.

$O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N_3H \cdot C_6H_5$

4.4'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 2,3 g Natriumnitrit in eine Lösung von 10 g 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) in 200 ccm Eisessig (Meunier, *Bl.* [3] **31**, 641). — Goldgelbe Krystalle (aus Aceton). Schmilzt gegen 237°.

$O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$

3.3'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. Gelbe Nadeln. F: 191° (Noelting, *B.* **37**, 2583). — Liefert beim Kochen mit Eisessig 4-Nitro-indazol (Syst. No. 3473).

$O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NO_2$

2. ***m-Tolyltriazen*** $C_7H_9N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-m-tolyl-triazen-(1), 3-Methyl-diazo-aminobenzol $C_{13}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem m-Toluidin und Anilinhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 403). Aus Benzoldiazoniumchlorid und salzsaurem m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat, neben dem als Hauptprodukt entstehenden 4-Amino-2-methyl-azobenzol (S. 347); fast ausschließlich beim Eintragen von festem Benzol-diazoniumsalz in die gekühlte Lösung von m-Toluidin in Pyridin (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 407, 410). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 86°. — Gibt in äther. Lösung mit Phenyl-isocyanat 3-Phenyl-1-m-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 705).

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$

2'-Nitro-3-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf m-Toluidinhydrochlorid in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat, neben 2'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol (S. 347) (M., *J. pr.* [2] **65**, 461). Entsteht fast ausschließlich durch Eintragen von festem 2-Nitro-benzoldiazo-niumchlorid-(1) in eine Lösung von m-Toluidin in Pyridin (M.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113—115°.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

3'-Nitro-3-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus festem 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und m-Toluidin in Pyridin (M., *J. pr.* [2] **65**, 460). — Warzenförmige Aggregate (aus Benzol). F: 89—92°.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

4'-Nitro-3-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Als Hauptprodukt durch Einw. von festem 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und m-Toluidin in Pyridinlösung, neben 4'-Nitro-4-amino-2-methyl-azobenzol (S. 347) (M., *J. pr.* [2] **65**, 458). — Braungelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 138°. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes. Leichter löslich in Ligroin als die Aminoazoverbindung.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

3.3-Diphenyl-1-m-tolyl-triazen-(1), 3-Methyl-N'-phenyl-diazoaminobenzol, m-Toluoldiazodiphenylamid $C_{19}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf die alkoh. Lösung von je 1 Mol.-Gew. m-Toluidinhydrochlorid und Diphenyl-

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5)_2$

amin (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 789; *Bl.* [3] **33**, 385). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 135—140°. Löslich in Alkohol und Äther.

1 oder 3-o-Tolyl-3 oder 1-m-tolyl-triazen-(1), 2.3'-Dimethyl-diazoaminobenzol, o.m'-Diazoaminotoluol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei der Einw. von diazotiertem m-Toluidin auf o-Toluidinhydrochlorid bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat, neben wenig 4-Amino-3.3'-dimethyl-azobenzol (S. 345) (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 444). Beim Eintragen von festem o-Toluoldiazoniumnitrat in die gekühlte Lösung von m-Toluidin in Pyridin, neben etwas 4-Amino-2.2'-dimethyl-azobenzol (S. 348) (M., *J. pr.* [2] **65**, 448). — Reingelbe Krystalle (aus wenig Ligroin). F: 74°. In Ligroin leicht löslich. Ist in reinem Zustand auch am Licht beständig. — Gibt in äther. Lösung mit Phenylisocyanat 1-o-Tolyl-3-m-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.).

1.3-Di-m-tolyl-triazen-(1), 3.3'-Dimethyl-diazoaminobenzol, m.m'-Diazoaminotoluol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von festem m-Toluoldiazoniumnitrat in die gekühlte Lösung von m-Toluidin in Pyridin (M., *J. pr.* [2] **65**, 444). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 50—52°. In organischen Mitteln leicht löslich. Wenig beständig.

3-Phenyl-1-m-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N-m-Toluoldiazo-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methyl-diazoaminobenzol (S. 704) durch Phenylisocyanat in absol. Äther (M., *J. pr.* [2] **65**, 405). — Farblose Nadeln. Schmilzt bei 116° unter Verpuffung. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Äther. — Wird durch siedenden verdünnten Alkohol gespalten und liefert dabei N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352).

1-o-Tolyl-3-m-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-o-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o.m'-Diazoaminotoluol (s. o.) und Phenylisocyanat in Äther (M., *J. pr.* [2] **65**, 446). — Farblose Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 114—116°. Ziemlich beständig gegen siedendes Benzol. — Liefert mit siedendem verdünntem Alkohol N-Phenyl-N'-m-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 863).

2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-3.3'-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_9N_3Br_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer alkoh. Suspension von 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol (Bd. XII, S. 874) mit $^1/_2$ Mol.-Gew. konz. Salzsäure und dann mit überschüssigem Amylnitrit (HANTZSCH, *B.* **30**, 2355). — Weiße schwammige Masse.

3. ***p-Tolyltriazen*** $C_7H_9N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Methyl-3 oder 1-p-tolyl-triazen-(1) $C_8H_{11}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 4-Azido-toluol (Bd. V, S. 349) auf Methylmagnesiumjodid in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit ammoniakalischer Salmiaklösung (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2397). — Farblose Tafeln (aus Äther durch Verdunsten). F: 81,5°. — Liefert in alkoh. Lösung mit neutralisierter Benzoldiazoniumchloridlösung unter Zusatz von alkoh. Kali Benzoldiazo-p-toluoldiazo-methylamin (S. 753). — $AgC_8H_{10}N_3$. Krystallinisch (aus Chloroform + Ligroin).

3.3-Dimethyl-1-p-tolyl-triazen-(1), p-Toluoldiazodimethylamid $C_9H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Dimethylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 938). — Farblose Tafeln. F: 46°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Äther und Ligroin. Beim Erwärmen mit verd. Säuren entstehen Dimethylamin und p-Kresol.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-p-tolyl-triazen-(1), 4-Methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluidin und Benzoldiazoniumnitrat (GRIESS, *A.* **137**, 60) oder aus Anilin und p-Toluoldiazoniumnitrat (GRIESS, *B.* **7**, 1619). Aus äquimolekularen Mengen N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) und p-Toluidin in Methylalkohol oder aus äquimolekularen Mengen N-Nitroso-[acet-p-toluidid] (Bd. XII, S. 984) und Anilin in Alkohol (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 657). Durch Einw. von Azidobenzol (Bd. V, S. 276) auf p-Tolylmagnesiumbromid oder von 4-Azido-toluol auf Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des in roten Nadeln krystallisierenden Additionsproduktes mit ammoniakalischer

Salmiaklösung (Dimroth, Eble, Gruhl, *B.* **40**, 2399). Durch Übergießen von N.N'-Bis-p-toluoldiazo-N.N'-diphenyl-tetrazon (S. 756) mit Äther (Wohl, Schiff, *B.* **33**, 2752). — *Darst.* Man trägt die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumnitrat in die alkoh. Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin ein und fällt die entstandene Diazoaminoverbindung mit Wasser aus (Sarauw, *B.* **14**, 2443 Anm. 2). Die Lösung von 135 g Anilin in 1 l Wasser und 330 g Salzsäure (D: 1,175) wird unter Eiskühlung allmählich mit einer Lösung von 100 g 93%igem Natriumnitrit versetzt; man läßt 10 Minuten stehen und gießt dann in ein Gemisch von 155 g p-Toluidin, 1—1½ l Wasser und 490—500 g Natriumacetat (Noelting, Binder, *B.* **20**, 3005). — Gelbe Blättchen. F: 90—91° (Hantzsch, Perkin, *B.* **30**, 1409). — Beim Versetzen von 4-Methyl-diazoaminobenzol in alkoh. Lösung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entstehen Anilin, p-Toluidin, Phenylhydrazin und p-Tolylhydrazin (Noe., Bi.). Beim Eintropfen einer benzolischen Bromlösung in die Lösung von 4-Methyl-diazoaminobenzol in Benzol entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) und p-Toluoldiazoniumbromid (Noe., Bi.). Über die Zersetzung von 4-Methyl-diazoaminobenzol mit Brom vgl. auch Vaubel, *Z. Ang.* **15**, 1210. Beim Kochen von 4-Methyl-diazoaminobenzol mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Anilin, p-Toluidin, Phenol und p-Kresol (Noe., Bi.). Beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol und etwas festem Natriumhydroxyd auf 60° entstehen p-Toluidin und 4-Oxy-azobenzol (S. 96) (Noe., Bi.; vgl. Heumann, Oeconomides, *B.* **20**, 907). Phosgen, in eine benzolische Lösung von 4-Methyl-diazoaminobenzol geleitet, erzeugt einen krystallinischen, sehr unbeständigen Niederschlag, der von warmem Wasser in Stickstoff, Phenol, p-Kresol und N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941) zerlegt wird (Sarauw, *B.* **14**, 2445). Phenylisocyanat liefert mit 4-Methyl-diazoaminobenzol beim Erwärmen in äther. Lösung 1-Phenyl-3-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 710) (Goldschmidt, Molinari, *B.* **21**, 2563). Beim Versetzen der äther. Lösung des 4-Methyl-diazoaminobenzols mit Benzolsulfinsäure krystallisiert neben benzolsulfinsaurem Anilin auch in geringerer Menge benzolsulfinsaures p-Toluidin aus (Hantzsch, *B.* **31**, 642). Beim Erwärmen von 4-Methyl-diazoaminobenzol mit 2 Gew.-Tln. Anilin und ½ Gew.-Tl. Anilinhydrochlorid auf etwa 60° resultieren 4-Amino-azobenzol (S. 307) und p-Toluidin (Noe., Bi.; vgl. Goldschmidt, Reinders, *B.* **29**, 1899). Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25°: Go., Rei., *B.* **29**, 1900. 4-Methyl-diazoaminobenzol liefert beim Erwärmen mit Dimethylanilin und Dimethylanilinhydrochlorid 4'-Dimethylamino-4-methyl-azobenzol (S. 320) und Anilin (Noe., Bi.). Beim Erwärmen mit p-Toluidin und p-Toluidinhydrochlorid auf 50° entsteht p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709) (Go., Bardach, *B.* **25**, 1359).

3'-Chlor-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Chlor-anilin, suspendiert in einer Natriumacetatlösung, und 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid (Goldschmidt, Bardach, *B.* **25**, 1365). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 103°. — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat 3-[3-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 710). Beim Erwärmen von 3'-Chlor-4-methyl-diazoaminobenzol mit p-Toluidin und p-Toluidinhydrochlorid auf 50° entsteht p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709).

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4Cl$ (Cl in 3-Stellung)

4'-Chlor-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}N_3Cl = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot Cl$. *B.* Durch Eintragen von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) in eine alkoh. Lösung von p-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (Heumann, Oeconomides, *B.* **20**, 909; Meldola, Streatfeild, *Soc.* **55**, 437; **57**, 790). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. in Natriumacetatlösung suspendiertes 4-Chlor-anilin (Goldschmidt, Bardach, *B.* **25**, 1363). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 129° (Heu., Oe.), 129—130° (M., Str.), 133° (Go., Ba.). — Wird durch starke Salzsäure unter Bildung sowohl von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) als auch von p-Toluoldiazoniumchlorid zerlegt (M., Str., *Soc.* **57**, 790). Liefert beim Kochen in alkoh. Lösung mit Methyljodid und Ätzkali ein bei 80—82° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 4'-Chlor-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol (S. 707) und 4'-Chlor-4.N'-dimethyl-diazoaminobenzol (S. 707) (M., Str., *Soc.* **55**, 437; vgl. C. Smith, Watts, *Soc.* **97** [1910], 564). Erwärmt man 4'-Chlor-4-methyl-diazoaminobenzol mit Phenol auf 110°, so entstehen 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) und 4-Chlor-anilin (Heu., Oe.). 4'-Chlor-4-methyl-diazoaminobenzol gibt mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in äther. Lösung 3-[4-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 710) (Go., Ba.). Liefert beim Erwärmen mit p-Toluidin und p-Toluidinhydrochlorid auf 50° p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709) neben geringen Mengen 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) (Go., Ba.). — $AgC_{13}H_{11}N_3Cl$. Gelber gelatinöser Niederschlag, der sich rasch in Nadeln umwandelt (M., Str., *Soc.* **57**, 791).

4'-Brom-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}N_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot Br$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) auf 2 Mol.-Gew. p-Toluidin, gelöst in Alkohol (Goldschmidt, Molinari, *B.* **21**, 2568). Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und 4-Brom-anilin, suspendiert in Natriumacetatlösung (Meldola, Streatfeild, *Soc.* **55**,

433). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 126° (Go., Mo.). — Liefert beim Kochen in alkoh. Lösung mit Methyljodid und Ätzkali ein bei 97—97,5° schmelzendes Produkt, bestehend aus äquimolekularen Mengen 4'-Brom-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol (s. u.) und 4'-Brom-4.N'-dimethyl-diazoaminobenzol (S. 708) (ME., STR., *Soc.* **55**, 433; vgl. C. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564). Gibt mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat 3-[4-Brom-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 710) (Go., Mo.).

2'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und p-Toluidinhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 455). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112,5°. Wird erst durch längeres Kochen mit Salzsäure zersetzt.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4$ (NO_2)

3'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitrobenzol-diazoniumchlorid-(1) in eine Suspension von 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in Natriumacetatlösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2573). — Goldgelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 107°. — Gibt in äther. Lösung durch Einw. von Phenylisocyanat in der Wärme 3-[3-Nitro-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 710).

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4$ (NO_2)

4'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{13}H_{12}O_2N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) und p-Toluidin in alkoholischer, mit Natriumacetat versetzter Lösung (BAMBERGER, *B.* **28**, 839). Aus 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) (S. 485) und p-Toluidin in alkoh. Lösung (BA.). — Feine goldgelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser) oder derbe rote granatähnliche Krystalle (aus Äther oder heißem absolutem Alkohol); die gelbe Form ist die unbeständigere, tritt bei raschen Abscheidungen zuerst auf und geht in Berührung mit Lösungsmitteln in die rote über (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 449; vgl. BA.). Beide Formen schmelzen bei 158,5—161,5° (Zers.) (BA.). F: 159—161° (DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43** [1910], 2912). Beide Formen sind leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, kochendem Alkohol und kochendem Benzol, ziemlich leicht in siedendem, wenig in kaltem Ligroin (BA.).

4'-Chlor-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol, [4-Chlor-benzoldiazo]-[methyl-p-toluidid] $C_{14}H_{14}N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und oxalsaurem Methyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 902) bei Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 436). — Ockerfarbene Schuppen (aus Alkohol). F: 99,5—100° (M., STR., *Soc.* **55**, 436). — Wird beim Stehen mit verd. Salzsäure (2 Tle. konz. Salzsäure + 1 Tl. Wasser) unter Bildung von 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) zerlegt (M., STR., *Soc.* **55**, 436). Bildet mit der äquimolekularen Menge 4'-Chlor-4.N'-dimethyl-diazoaminobenzol (s. u.) ein bei 80—82° schmelzendes Produkt (M., STR., *Soc.* **57**, 786; vgl. C. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564).

4'-Brom-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol, [4-Brom-benzoldiazo]-[methyl-p-toluidid] $C_{14}H_{14}N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot Br$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und oxalsaurem Methyl-p-toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **55**, 432). — Ockerfarbene Schuppen (aus Alkohol). F: 113° bis 114° (M., STR., *Soc.* **55**, 432). — Wird beim Stehen mit verd. Salzsäure (5 Tle. konz. Salzsäure + 3 Tle. Wasser) unter Bildung von 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) zerlegt (M., STR., *Soc.* **55**, 432). Bildet mit der äquimolekularen Menge 3'-Nitro-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol (s. u.) ein bei 81—83° schmelzendes Produkt (M., *Soc.* **55**, 611; M., STR., *Soc.* **57**, 793; vgl. C. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564), mit der äquimolekularen Menge β-Naphthalindiazo-[methyl-p-toluidid] (S. 717) ein bei 86,5—89° (86,5—87,5°) schmelzendes Produkt (M., STR., *Soc.* **57**, 797; vgl. C. SM., W., *Soc.* **97** [1910], 564).

3'-Nitro-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol, [3-Nitro-benzoldiazo]-[methyl-p-toluidid] $C_{14}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und oxalsaurem Methyl-p-toluidin bei Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **57**, 793). — Orangefarbene goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102° (M., STR., *Soc.* **57**, 793). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4'-Brom-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol (s. o.) ein bei 81—83° schmelzendes Produkt (M., *Soc.* **55**, 611; M., STR., *Soc.* **57**, 793; vgl. C. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564).

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4$ (NO_2)

4'-Chlor-4.N'-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{14}N_3Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von p-Toluoldiazoniumchlorid und N-Methyl-4-chlor-anilin (Bd. XII, S. 609) unter Zusatz von überschüssigem Natriumacetat (M., STR., *Soc.* **55**, 436). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92° (M., STR., *Soc.* **55**, 436). — Wird beim Stehen mit verd. Salzsäure (2 Tle. konz. Salzsäure + 1 Tl. Wasser) unter Bildung von p-Toluoldiazoniumchlorid zerlegt (M., STR., *Soc.* **55**, 436).

Bildet mit der äquimolekularen Menge 4'-Chlor-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol (S. 707) ein bei 80—82° schmelzendes Produkt (M., STR., *Soc.* **57**, 786; vgl. C. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564).

4' - Brom - 4.N' - dimethyl - diazoaminobenzol $C_{14}H_{14}N_3Br$ = $CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N{:}N\cdot N(CH_3)\cdot\langle\ \rangle\cdot Br$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von p-Toluoldiazoniumchlorid und oxalsaurem N-Methyl-4-brom-anilin (Bd. XII, S. 637) unter Zusatz von Natriumacetat (M., STR., *Soc.* **55**, 433). — Ockerfarbene Schuppen (aus Alkohol). F: 99° bis 99,5°. — Wird beim Stehen mit Salzsäure (5 Tle. konz. Salzsäure + 3 Tle. Wasser) unter Bildung von p-Toluoldiazoniumchlorid zerlegt.

3-Äthyl-1-phenyl-3-p-tolyl-triazen-(1), 4-Methyl-N-äthyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazo-[äthyl-p-toluidid] $C_{15}H_{17}N_3 = CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N(C_2H_5)\cdot N{:}N\cdot\langle\ \rangle$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid durch Vermischen mit in Natriumacetatlösung suspendiertem Äthyl-p-toluidin (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3011). — Rote Krystalle (aus Äther). F: 38—39°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird von salzsaurem Zinnchlorür unter Bildung von Phenylhydrazin und Äthyl-p-toluidin reduziert. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Phenol und Äthyl-p-toluidin. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol und etwas festem Natriumhydroxyd 4-Oxy-azobenzol (S. 96) und Äthyl-p-toluidin.

3' - Nitro - 4 - methyl - N - äthyl - diazoaminobenzol, [3 - Nitro - benzoldiazo] - [äthyl - p - toluidid] $C_{15}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Äthyl-p-toluidin (N., B., *B.* **20**, 3018). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 55°. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 3-Nitro-phenol und Äthyl-p-toluidin.

$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N(C_2H_5)\cdot N{:}N\cdot\langle\ \rangle$ (NO_2)

4'-Nitro-4-methyl-N-äthyl-diazoaminobenzol, [4-Nitro-benzoldiazo]-[äthyl-p-toluidid] $C_{15}H_{16}O_2N_4 = CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N(C_2H_5)\cdot N{:}N\cdot\langle\ \rangle\cdot NO_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und Äthyl-p-toluidin (N., B., *B.* **20**, 3018). — Gelbe Nadeln. F: 114° bis 115°. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in 4-Nitro-phenol und Äthyl-p-toluidin.

3-Äthyl-3-phenyl-1-p-tolyl-triazen-(1), 4-Methyl-N'-äthyl-diazoaminobenzol, p-Toluoldiazoäthylanilid $C_{15}H_{17}N_3 = CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N{:}N\cdot N(C_2H_5)\cdot\langle\ \rangle$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Äthylanilin bei Gegenwart von Natriumacetat unter Eiskühlung (N., B., *B.* **20**, 3010). — Gelbliches Öl. — Wird von salzsaurem Zinnchlorür unter Bildung von Äthylanilin und p-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 510) reduziert. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Äthylanilin und p-Kresol. Liefert beim Erwärmen mit überschüssigem Phenol und etwas festem Natriumhydroxyd auf dem Wasserbad 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (S. 106) und Äthylanilin.

3.3-Diphenyl-1-p-tolyl-triazen-(1), 4-Methyl-N'-phenyl-diazoaminobenzol, p-Toluoldiazodiphenylamid $C_{19}H_{17}N_3 = CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N{:}N\cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit auf je 1 Mol.-Gew. p-Toluidinhydrochlorid und Diphenylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 789; *Bl.* [3] **33**, 385). — Braunrotes Öl. — Verliert bereits bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff.

1 oder 3-o-Tolyl-3 oder 1-p-tolyl-triazen-(1), 2.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol, o.p'-Diazoaminotoluol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von o-Toluoldiazoniumchlorid auf p-Toluidinhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat in geringer Menge, neben wenig 4-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 131); reichlicher aus p-Toluoldiazoniumchlorid und o-Toluidinhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat, neben etwas 4-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 345) und 4-Oxy-3.4'-dimethyl-azobenzol (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 432). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 119—120°. In Ligroin ziemlich leicht löslich. — Gibt in äther. Lösung mit Phenylisocyanat 1-o-Tolyl-3-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 710).

$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N_3H\cdot\langle\ \rangle$ (CH_3)

1 oder 3-m-Tolyl-3 oder 1-p-tolyl-triazen-(1), 3.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol, m.p'-Diazoaminotoluol $C_{14}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und p-Toluidinhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat oder von Natriumdicarbonat (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 424). In geringer Menge neben 4-Amino-2.4'-dimethyl-azobenzol (S. 348) aus p-Toluoldiazoniumchlorid und m-Toluidinhydrochlorid bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumdicarbonat; die Menge der Diazoaminoverbindung steigt aber, wenn festes p-Toluoldiazoniumnitrat in die Lösung des m-Toluidins in Pyridin eingetragen wird (M.). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 96—97°. Leicht löslich in heißen organischen

$CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot N_3H\cdot\langle\ \rangle$ (CH_3)

Solvenzien, weniger leicht in kalten. — Bildet mit 4-Amino-2.4'-dimethyl-azobenzol Mischkrystalle vom Schmelzpunkt 91—92°. Gibt in absolut-ätherischer Lösung mit Phenylisocyanat 3-m-Tolyl-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 710).

1.3-Di-p-tolyl-triazen-(1), 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol, p.p'-Diazoaminotoluol $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) in eine alkoholisch-ätherische Lösung von p-Toluidin (Griess, *A.* **121**, 277). Aus 2 Tln. p-Toluidin und 1 Tl. Amylnitrit, gelöst in 8—10 Tln. Äther (Nietzki, *B.* **10**, 664). Beim Erhitzen von N-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 580) mit 4 Tln. p-Toluidin auf 100°, neben Diphenylamin (Witt, *B.* **10**, 1309). Durch Kupplung von p-Toluoldiazoniumsalz mit p-Toluidin (Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 424). Durch Erwärmen von 4-Methyl-diazoaminobenzol (S. 705) mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidinhydrochlorid und überschüssigem p-Toluidin auf 50° (Goldschmidt, Bardach, *B.* **25**, 1359). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). Schwach hellgelbe, fast farblose Prismen (aus alkoh. Schwefelammonium) (Bernthsen, Goske, *B.* **20**, 928). F: 115—116° (Be., Gos.; Gol., Ba.), 116,5° (Witt). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (Witt). — Liefert beim Erwärmen mit Anilin und Anilinhydrochlorid auf 50° 4'-Amino-4-methyl-azobenzol (S. 320), neben 4-Methyl-diazoaminobenzol (Gol., Ba., *B.* **25**, 1367; vgl. Nie., *B.* **10**, 664; Zincke, Jaenke, *B.* **21**, 548). Gibt in alkoh. Lösung mit o-Toluidinhydrochlorid 4-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 345) (Nie., *B.* **10**, 664). Liefert bei 10—12-stündigem Erwärmen mit p-Toluidin und p-Toluidinhydrochlorid auf 65° 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (S. 351) (Noelting, Witt, *B.* **17**, 78; Zincke, Lawson, *B.* **19**, 1452; Mehner, *J. pr.* [2] **65**, 424). Geschwindigkeit dieser Umwandlung in p-Toluidin-Lösung durch p-Toluidinhydrochlorid (Gol., Reinders, *B.* **29**, 1901; Jungius, *C.* **1905** I, 1464), in p-Toluidin-Lösung unter dem Einfluß verschiedener Säuren: Gol., *A.* **351**, 123. — Salz der Benzoesäure (Bd. IX, S. 92) $C_{14}H_{15}N_3 + C_7H_6O_2$. *B.* Man fügt zu 1 Mol.-Gew. Benzoesäure und 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in möglichst wenig absolutem Alkohol bei 0—5° $^1/_2$ Mol.-Gew. Amylnitrit (Haller, Guyot, *C. r.* **116**, 354). Gelbe Nadeln (aus kaltem Äther). — Salz der 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376). *B.* Man fügt 3-Nitro-benzoesäure zur alkoh. Lösung von p-Toluidin und gibt dann Amylnitrit zu (Ha., Gu.). Gelbe Nadeln. Leicht zersetzlich. — Verbindung $CoC_{28}H_{30}O_3N_7 = [(C_{14}H_{14}N_3)_2Co(H_2O)(NO_2)]$. *B.* Aus Natriumkobaltinitrit $[Co(NO_2)_6]Na_3$ und p-Toluidin in wäßr. Alkohol (K. A. Hofmann, Buchner, *B.* **41**, 3087; **42**, 3389 Anm. 2). Glänzendschwarze Tafeln (aus warmem Alkohol). Löslich in warmem Alkohol mit grünbrauner Farbe, unlöslich in Wasser, beständig gegen Säuren, Laugen und Schwefelalkali; starkes Ammoniak greift nur bei langem Erhitzen an. — $C_{14}H_{15}N_3 + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (Griess, *A.* **121**, 277).

3-Äthyl-1.3-di-p-tolyl-triazen-(1), 4.4'-Dimethyl-N-äthyl-diazoaminobenzol, N-Äthyl-p.p'-diazoaminotoluol, p-Toluoldiazo-[äthyl-p-toluidid] $C_{16}H_{19}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Äthyl-p-toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (Noelting, Binder, *B.* **20**, 3018). — Gelbes Öl. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Äthyl-p-toluidin und p-Kresol.

1-Phenyl-3-p-tolyl-3-acetyl-triazen-(1), 4-Methyl-N-acetyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazo-[acet-p-toluidid] $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 10-tägigem Stehen von 70 g 4-Methyl-diazoaminobenzol (S. 705) in 115 g Äther mit 33 g Essigsäureanhydrid, neben Acetanilid (Bd. XII, S. 237) und Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920) (v. Pechmann, *B.* **28**, 875). — Farblose Prismen (aus Äther). F: 140°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Säuren entsteht Acet-p-toluidid. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 4-Methyl-diazoaminobenzol.

1.3-Di-p-tolyl-3-acetyl-triazen-(1), 4.4'-Dimethyl-N-acetyl-diazoaminobenzol, N-Acetyl-p.p'-diazoaminotoluol, p-Toluoldiazo-[acet-p-toluidid] $C_{16}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrwöchiges Stehen von 50 g p.p'-Diazoaminotoluol (s. o.) mit 25 g Essigsäureanhydrid und 300 g absol. Äther (Heusler, *B.* **24**, 4160). — Farblose Nadeln (aus Äther). F: 104—105° (Zers.). Äußerst leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-3-p-tolyl-3-benzoyl-triazen-(1), 4-Methyl-N-benzoyl-diazoaminobenzol, Benzoldiazo-[benz-p-toluidid] $C_{20}H_{17}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt das Gemisch aus 1 Tl. 4-Methyl-diazoaminobenzol und 10 Tln. absol. Äther erst in der Kälte, dann in der Wärme mit Natriumdraht und versetzt die nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung vom Metall abgegossene Lösung mit Benzoylchlorid (v. Pechmann, *B.* **28**, 875). — Farblose Nädelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 124—125°. Schwer löslich in den meisten Solvenzien. — Läßt sich in Diazobenzol und Benz-p-toluidid (Bd. XII, S. 926) spalten.

1-Phenyl-3-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-Benzoldiazo-N-phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-diazoaminobenzol durch Erwärmen mit der berechneten Menge Phenylisocyanat in äther. Lösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2563). — Weiße Nadeln. F: 126°. — Beim Einleiten von Wasserdampf in ein Gemisch von 1-Phenyl-3-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid und 10%iger Schwefelsäure entstehen N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941), Anilin, p-Toluidin, Phenol, p-Kresol und etwas Phenylisocyanat, das sich bald in N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) umwandelt.

1-Phenyl-3-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-p-toluidid, N-Benzoldiazo-N.N'-di-p-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Methyl-diazoaminobenzol und p-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 955) in Ligroinlösung oder in äther. Lösung (Go., Mo., *B.* **21**, 2565). — Prismen (aus Ligroin), Nadelbüschel (aus Äther). F: 130°. — Zerfällt beim Behandeln mit Wasserdampf in Gegenwart von verd. Schwefelsäure in N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941), Anilin, p-Toluidin, Phenol und p-Kresol.

1-o-Tolyl-3-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-o-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4(CH_3)$ *B.* Aus o.p'-Diazoaminotoluol (S. 708) und Phenylisocyanat in Äther (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 439). — Weiße Nadeln. F: 117—118° (Zers.). — Liefert mit siedendem verdünntem Alkohol oder beim Einleiten von Wasserdampf in die Suspension in 10%iger Schwefelsäure o-Kresol und N-Phenyl-N'-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941) neben etwas Phenylisocyanat, das sich bald in N.N'-Diphenyl-harnstoff umwandelt.

3-[3-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-[3-chlor-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{17}ON_4Cl$, s. nebenstehende Formel. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4Cl$ *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3'-Chlor-4-methyl-diazoaminobenzol (S. 706) und Phenylisocyanat in äther. Lösung (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1365). — Weiße Nädelchen. Schmilzt bei 104° unter Aufschäumen. — Gibt bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure N-Phenyl-N'-[3-chlor-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 606).

3-[4-Chlor-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{17}ON_4Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4'-Chlor-4-methyl-diazoaminobenzol (S. 706) und Phenylisocyanat in äther. Lösung (Go., BA., *B.* **25**, 1363). — Weiße Nädelchen. Schmilzt bei 122° unter Aufschäumen. — Gibt bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure N-Phenyl-N'-[4-chlor-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 615).

3-[4-Brom-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{17}ON_4Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot Br$. *B.* Aus 4'-Brom-4-methyl-diazoaminobenzol (S. 706) und Phenylisocyanat (Go., MOLINARI, *B.* **21**, 2568). — Weiße Nädelchen. F: 124°. — Bei der Spaltung durch verd. Schwefelsäure wird N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 645) neben 4-Brom-anilin, p-Kresol, wenig p-Toluidin, 4-Brom-phenol und etwas N·N'-Diphenyl-harnstoff gebildet.

3-[4-Brom-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-p-toluidid, N-p-Toluoldiazo-N-[4-brom-phenyl]-N'-p-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{19}ON_4Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot Br$. *B.* Aus 4'-Brom-4-methyl-diazoaminobenzol und p-Tolylisocyanat (Bd. XII, S. 955) (Go., Mo., *B.* **21**, 2569). — Weiße Nädelchen. F: 129°.

3-[3-Nitro-phenyl]-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff $C_{20}H_{17}O_3N_5$, s. nebenstehende Formel. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat auf 3'-Nitro-4-methyl-diazoaminobenzol in warmer ätherischer Lösung (Go., Mo., *B.* **21**, 2574). — Weiße Nadeln. F: 96°. — Beim Kochen mit Benzol wird N-Phenyl-N'-[3-nitro-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 706) abgespalten.

3-m-Tolyl-1-p-tolyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-m-tolyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ *B.* Aus m.p'-Diazoaminotoluol (S. 708) und Phenylisocyanat in absol. Äther (MEHNER, *J. pr.* [2] **65**, 425). — Weiße Nadeln. F: 115° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Äther. — Ist in trocknem Zustande ziemlich beständig. Liefert beim Kochen mit verd. Alkohol N-Phenyl-N'-m-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 863).

2.2′ - Dinitro - 4.4′ - dimethyl - diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_4N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 30,4 g 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) mit 250 g Alkohol, dann mit 7,5 g Salpetersäure (D: 1,52) und fügt 8,5 g einer gesättigten Kaliumnitritlösung hinzu (NIEMENTOWSKI, *B.* **22**, 2565). — Dunkelrotbraune Nädelchen (aus Alkohol). F: 163° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in Amylalkohol, bedeutend leichter in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform, Aceton und Benzol. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohr auf 170° in 3-Nitro-toluol und 3-Nitro-4-amino-toluol.

$CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3$

4. ***Benzyltriazen*** $C_7H_9N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3H_2$.

1 oder 3 - Methyl - 3 oder 1 - benzyl - triazen - (1) $C_8H_{11}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot CH_3$. *B.* Durch Zerlegung des aus Benzylazid (Bd. V, S. 350) und Methylmagnesiumjodid in Äther erhaltenen Additionsproduktes mit einer ammoniakalischen Salmiaklösung; zur Reinigung führt man die Verbindung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung in das Silbersalz (s. u.) über und zersetzt dieses in äther. Lösung mit stark alkal. Schwefelnatriumlösung (DIMROTH, *B.* **38**, 684). — Leicht bewegliches, auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbares farbloses Öl; bei der Destillation mit Wasserdampf tritt Zersetzung ein. Entwickelt mit Säuren Stickstoff. — $CuC_8H_{10}N_3$. Blaßgelbe Körner (aus wenig Chloroform + Petroläther). F: 114°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther. Wird von verd. Mineralsäuren rasch zersetzt. — $AgC_8H_{10}N_3$. Nadeln (aus Äther oder Benzol + Ligroin). Schmilzt bei 125°; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Aufsprühen. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, Essigester, leicht in Benzol, mäßig in Äther, schwer in kaltem Alkohol, Ligroin; unlöslich in konz. Ammoniak. Färbt sich am Licht schwarz. Sehr beständig gegen Alkalien.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1 - benzyl - triazen - (1) $C_{13}H_{13}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzylamin (Bd. XII, S. 1013) unter Kühlung mit 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1016). Durch Zersetzung des aus Phenylazid und Benzylmagnesiumchlorid bezw. aus Benzylazid und Phenylmagnesiumbromid in Äther erhaltenen Additionsproduktes mit ammoniakhaltiger Salmiaklösung (DIMROTH, *B.* **38**, 682). — Farblose Blättchen oder Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 75° (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G., H.). — Wird durch eiskalte verdünnte Salzsäure unter Stickstoff-Abspaltung in Benzylchlorid und Anilinhydrochlorid zerlegt (D.). Beim Kochen mit verd. Salzsäure bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung entstehen Benzylchlorid, Phenol, Anilin und Benzylamin (G., H.; vgl. D.). Gibt in benzolischer Lösung mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat 1-Phenyl-3-benzyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 712) (G., H.; D.).

1 oder 3-[4-Nitro-phenyl]-3 oder 1-benzyl-triazen-(1) $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Oxydation von [4-Nitro-benzoldiazo]-[α-benzyl-hydrazid] (S. 750) in äther. Lösung mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung, neben einer bei 168° schmelzenden Verbindung (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2757). Aus 4-Nitro-diazobenzol und Benzylamin in üblicher Weise (W., SCH.). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 99°.

1.3 - Diphenyl - 3 - benzyl - triazen - (1), N - Benzyl - diazoaminobenzol, Benzoldiazobenzylanilid $C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt eine heiße Lösung von 200 g Diazoaminobenzol (S. 687) in 500 ccm Alkohol in eine Lösung von 30 g Natrium in 300 ccm absol. Alkohol ein und erhitzt das Gemisch 1—2 Stunden mit 140 g Benzylchlorid (FRISWELL, GREEN, *B.* **19**, 2036). Durch Eingießen einer wäßr. Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkoh. Lösung von Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1039; *Bl.* [3] **33**, 657). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 81° (F., G.). Explodiert beim Erhitzen (F., G.). Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, unlöslich in Wasser (F., G.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 10 Tln. Sand in Benzol, Benzalanilin (Bd. XII, S. 195), etwas Diphenyl und Stickstoff (HEUSLER, *A.* **260**, 238). Wird durch gelindes Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure in Benzoldiazoniumchlorid und Benzylanilin gespalten (F., G.).

3.3′-Dinitro-N-benzyl-diazoaminobenzol $C_{19}H_{15}O_4N_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3.3′-Dinitro-diazoaminobenzol (S. 697) durch Kochen des Kaliumsalzes in alkoh. Lösung mit Benzylchlorid (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* **19**, 3250; *Soc.* **51**, 113). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol. — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf dem Wasserbade in 3-Chlor-1-nitro-benzol, N-Benzyl-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 1024) und Stickstoff zerlegt.

4.4′-Dinitro-N-benzyl-diazoaminobenzol $C_{19}H_{15}O_4N_5 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch 2—3-stündiges Kochen des Kaliumsalzes des 4.4′-Dinitro-diazoaminobenzols (S. 700) in alkoh. Lösung mit Benzylchlorid (MELDOLA, STREATFEILD, *B.* **19**, 3249; *Soc.* **51**, 112). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 187°; schmilzt, aus

Benzol umkrystallisiert, bei 190°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. — Wird durch 3—4-stündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf dem Wasserbade in N-Benzyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 1024), 4-Chlor-1-nitro-benzol und Stickstoff zerlegt.

1 oder 3-o-Tolyl-3 oder 1-benzyl-triazen-(1) $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. o-Toluoldiazoniumchlorid unter Kühlung in eine wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Benzylamin (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1019). — Nicht rein erhalten. Dunkelgelbes Öl. — Wird schon in der Kälte durch Salzsäure unter Stickstoffentwicklung zerlegt.

1 oder 3-p-Tolyl-3 oder 1-benzyl-triazen-(1) $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Benzylamin und 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid in wäßr. Lösung unter Kühlung (G., H., *B.* **21**, 1018). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in p-Kresol, Benzylchlorid, Benzylamin, p-Toluidin und Stickstoff. Gibt beim Erwärmen mit Phenylisocyanat in Benzollösung 1-p-Tolyl-3-benzyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.).

1.3-Di-p-tolyl-3-benzyl-triazen-(1), 4.4′-Dimethyl-N-benzyl-diazoaminobenzol, p-Toluoldiazo-[benzyl-p-toluidid] $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von p.p′-Diazoaminotoluol (S. 709) mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **53**, 672). — Ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

1-Phenyl-3.3-dibenzyl-triazen-(1), Benzoldiazodibenzylamid $C_{20}H_{19}N_3 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Vermischen einer Benzoldiazoniumchloridlösung mit einer alkoh. Dibenzylaminlösung (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 1039; *Bl.* [3] **33**, 658). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 83°.

1-Phenyl-3-benzyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N′-Benzoldiazo-N-phenyl-N′-benzyl-harnstoff $C_{20}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Durch kurzes Erwärmen einer benzolischen Lösung von 1 Mol.-Gew. 1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-benzyl-triazen-(1) (S. 711) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1021; vgl. auch DIMROTH, *B.* **38**, 683). — Weiße Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 119° (G., H.). — Zerfällt beim Kochen mit mäßig verdünnter Salzsäure in Stickstoff, Phenol, N-Phenyl-N′-benzyl-harnstoff (Bd. XII, S. 1050) und etwas Benzylchlorid (G., H.).

1-p-Tolyl-3-benzyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N′-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N′-benzyl-harnstoff $C_{21}H_{20}ON_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 1 oder 3-p-Tolyl-3 oder 1-benzyl-triazen-(1) (s. o.) mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Benzollösung (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1023). — Weiße Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 115—116°. — Zerfällt beim Kochen mit mäßig verd. Salzsäure in N-Phenyl-N′-benzyl-harnstoff, p-Kresol, Benzylchlorid, Anilin, Benzylamin und p-Toluidin.

3. Triazene $C_8H_{11}N_3$.

1. ***[2.3-Dimethyl-phenyl]-triazen*** $C_8H_{11}N_3$ = (Formel: Benzolring mit H_3C, CH_3 und $\cdot N_3H_2$)

3.3-Diphenyl-1-[2.3-dimethyl-phenyl]-triazen-(1), 2.3-Dimethyl-N′-phenyl-diazoaminobenzol, o-Xylol-diazodiphenylamid-(3) $C_{20}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel (Benzolring mit H_3C, CH_3 und $\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)_2$). *B.* Man gibt eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit zu einer alkoh. Lösung von je 1 Mol.-Gew. vic.-o-Xylidinhydrochlorid und Diphenylamin (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **140**, 789; *Bl.* [3] **33**, 385). — Anfangs halbflüssige, im Laufe einiger Tage fest werdende Masse. F: 100—110°; zersetzt sich gegen 125°. Löslich in Alkohol, weniger in Äther.

2. ***o-Tolubenzyltriazen*** $C_8H_{11}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-o-tolubenzyl-triazen-(1) $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine verdünnte alkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. o-Tolubenzylamin (Bd. XII, S. 1106) (KRÖBER, *B.* **23**, 1028). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. ***p-Tolubenzyltriazen*** $C_8H_{11}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-p-tolubenzyl-triazen-(1) $C_{14}H_{15}N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N_3H\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid in eine verdünnte alkoholische Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Tolubenzylamin (Bd. XII, S. 1141) (KR., *B.* **23**, 1032). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 60—61°. Löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

4. Triazene $C_9H_{13}N_3$.

1. ***[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-triazen*** $C_9H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N_3H_2$.

1 oder 3 - p - Tolyl - 3 oder 1 - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - triazen-(1), 2.4.5.4'-Tetramethyl-diazoaminobenzol $C_{16}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid auf 1 Mol.-Gew. in Natriumacetatlösung suspendiertes Pseudocumidin (Bd. XII, S. 1150) (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1360). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 106°. — Gibt beim Vermischen mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat in Äther 1-p-Tolyl-3-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.). Liefert beim Erwärmen mit p-Toluidinhydrochlorid in p-Toluidin-Lösung auf 45° p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709).

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1.3 - Bis - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - triazen - (1), 2.4.5.2'.4'.5'-Hexamethyl-diazoaminobenzol, 5.5'-Diazoaminopseudocumol $C_{18}H_{23}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer Pseudocumoldiazoniumchloridlösung (S. 508) in eine mit Natriumacetat versetzte Eisessig-Lösung von Pseudocumidin (Bd. XII, S. 1150) (NOELTING, BAUMANN, *B.* **18**, 1147) oder in eine Suspension von Pseudocumidin in Natriumacetatlösung (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1353). — Hellgelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 130,5° (Zers.) (N., BAU.), 138° (G., BAR.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol, weniger in Alkohol (N., BAU.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Pseudocumidin und Pseudocumenol (Bd. VI, S. 509) (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **17**, 885). Gibt mit p-Toluidinhydrochlorid in p-Toluidin-Lösung bei 50° p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709) (G., BAR.).

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH_3$

1 - p - Tolyl - 3 - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - triazen - (1) - carbonsäure - (3) - anilid, N' - p - Toluoldiazo - N - phenyl - N' - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - harnstoff $C_{23}H_{24}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen der äther. Lösungen äquimolekularer Mengen 2.4.5.4'-Tetramethyl-diazoaminobenzol (s. o.) und Phenylisocyanat (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1360). — Krystalle. Schmilzt unter Schäumen bei 102°. — Gibt beim Einleiten von Wasserdampf in das Gemisch mit 10%iger Schwefelsäure N-Phenyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 1154).

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

1-p-Tolyl-3-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-p-toluidid, N'-p-Toluoldiazo-N-p-tolyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-harnstoff $C_{24}H_{26}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 2.4.5.4'-Tetramethyl-diazoaminobenzol (s. o.) und p-Tolylisocyanat in äther. Lösung (G., BAR., *B.* **25**, 1361). — Farblose Nadeln. Sintert bei 120° und schmilzt oberhalb 230°. — Gibt bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure im Wasserdampfstrom N-p-Tolyl-N'-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 1155).

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

2. ***[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-triazen*** $C_9H_{13}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N_3H_2$.

4'-Nitro-2.4.6-trimethyl-diazoaminobenzol $C_{15}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen der alkoh. Lösung von 1,2 g Mesidin (Bd. XII, S. 1160) und 3 g Natriumacetat in eine eiskalte wäßrige Lösung von 2 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) (S. 484) (BAMBERGER, *B.* **28**, 840). Aus 4 g 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) (S. 485) und 3,2 g Mesidin in absolut-alkoholischer Lösung bei —5° (B.). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 133° unter Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, Aceton und in der Hitze in Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig.

$CH_3 \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

5. Triazen $C_{10}H_{15}N_3$.

Cuminyltriazen $C_{10}H_{15}N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_3H_2$.

1 oder 3 - Phenyl - 3 oder 1 - cuminyl - triazen - (1) $C_{16}H_{19}N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Cuminylamin (Bd. XII, S. 1172), gelöst in verd. Alkohol,

und 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumchlorid (GOLDSCHMIDT, GESSNER, *B.* **22**, 928). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 50—51°. Sehr leicht löslich in Äther, etwas weniger in Alkohol und Benzol, noch weniger in Ligroin. — Wird durch Säuren unter Stickstoffabspaltung zersetzt. Gibt in warmem Ligroin mit Phenylisocyanat 1-Phenyl-3-cuminyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.).

1 oder 3-p-Tolyl-3 oder 1-cuminyl-triazen-(1) $C_{17}H_{21}N_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Cuminylamin, gelöst in verd. Alkohol, und 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid (GO., GE., *B.* **22**, 930). — Gelbliche Nadeln oder Täfelchen. F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Ligroin. — Gibt mit Phenylisocyanat 1-p-Tolyl-3-cuminyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.).

1-Phenyl-3-cuminyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-Benzoldiazo-N-phenyl-N'-cuminyl-harnstoff $C_{23}H_{24}ON_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Eintragen von Phenylisocyanat in eine Lösung von 1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-cuminyl-triazen-(1) (S. 713) in warmem Ligroin (GO., GE., *B.* **22**, 929). — Weiße krystallinische Masse. Sintert bei 99° und schmilzt bei 101°. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure + 2 Tle. Wasser) wird N-Phenyl-N'-cuminyl-harnstoff (Bd. XII, S. 1173) abgeschieden.

1-p-Tolyl-3-cuminyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-cuminyl-harnstoff $C_{24}H_{26}ON_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 oder 3-p-Tolyl-3 oder 1-cuminyl-triazen-(1) (s. o.) und Phenylisocyanat (GO., GE., *B.* **22**, 930). — Weiße Nädelchen. F: 124°. — Beim Kochen mit Salzsäure wird N-Phenyl-N'-cuminyl-harnstoff (Bd. XII, S. 1173) abgespalten.

2. Mono-triazene $C_nH_{2n-7}N_3$.

1. [3-Vinyl-phenyl]-triazen $C_8H_9N_3 = CH_2 : CH \cdot C_6H_4 \cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-[3-vinyl-phenyl]-triazen-(1), 3-Vinyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen der durch Diazotierung von 3-Amino-styrol (Bd. XII, S. 1187) in Salzsäure erhaltenen Diazoniumchloridlösung in eine kalte Suspension von Anilin in Natriumacetat (KOMPPA, Dissert. [Helsingfors 1893], S. 25; *B.* **26** Ref., 677). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 90—91°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin.

$CH:CH_2$ — $C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_5$

2. Triazene $C_{10}H_{13}N_3$.

1. ***[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-triazen*** $C_{10}H_{13}N_3 = C_{10}H_{11} \cdot N_3H_2$.

1 oder 3-[2-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[4-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-triazen-(1), 5-[2-Nitro-benzoldiazoamino]-8-brom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{15}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 1 Mol.-Gew. 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1198), gelöst in Eisessig, bei Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, *Soc.* **85**, 749). — Orangebraune Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich heftig bei 170—175°.

Br · ⬡ · N_3H · ⬡ (NO_2); H_2C CH_2; H_2C—CH_2

1 oder 3-[3-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[4-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-triazen-(1), 5-[3-Nitro-benzoldiazoamino]-8-brom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{15}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzol-diazonium-chlorid-(1) und 1 Mol.-Gew. 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1198), gelöst in Eisessig, bei Gegenwart von Natriumacetat (MO., MI., WI., *Soc.* **85**, 749). — Orangebraune Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich heftig bei 165—166°.

Br · ⬡ · N_3H · ⬡ (NO_2); H_2C CH_2; H_2C—CH_2

1 oder 3-[4-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[4-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-triazen-(1), 5-[4-Nitro-benzoldiazoamino]-8-brom-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{15}O_2N_4Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vermischen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) in Eisessig und Versetzen des Gemisches mit Natriumacetat (MO., MI., WI., *Soc.* **85**, 749). — Braungelbe Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich heftig bei ca. 178°.

Br · ⬡ · N_3H · ⬡ · NO_2; H_2C CH_2; H_2C—CH_2

1.3-Bis-[4-brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(1)]-triazen-(1) $C_{20}H_{21}N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) und 4-Brom-5.6.7.8-tetrahydro-naphthylamin-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (Mo., Mi., Wi., *Soc.* **85**, 748). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich heftig bei 190—194°. Fast unlöslich in Alkohol und Aceton. — Wird durch konz. Salzsäure nur langsam, leichter durch verd. Schwefelsäure in die Komponenten gespalten.

2. ***[5.6.7.8-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen*** $C_{10}H_{13}N_3 = C_{10}H_{11}\cdot N_3H_2$.

1 oder 3-[4-Brom-phenyl]-3 oder 1-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 6-[4-Brom-benzoldiazoamino]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{16}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem ar. Tetrahydro-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1198) und 4-Brom-anilin oder besser aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und ar. Tetrahydro-β-naphthylamin (Smith, *Soc.* **81**, 905). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Toluol). F: 134°.

1 oder 3-[2-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 6-[2-Nitro-benzoldiazoamino]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und ar. Tetrahydro-β-naphthylamin in verd. Essigsäure (S., *Soc.* **81**, 904). — Gelbe Platten (aus Alkohol + Toluol). F: 134°.

1 oder 3-[4-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 6-[4-Nitro-benzoldiazoamino]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Hinzufügen von Natriumacetat zu einer Lösung von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und ar. Tetrahydro-β-naphthylaminhydrochlorid (S., *Soc.* **81**, 904). — Braune Prismen (aus Alkohol + Toluol). Schmilzt bei 179° unter heftiger Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Mit alkoh. Natronlauge entsteht eine tief purpurrote Lösung des Natriumderivates.

1 oder 3-p-Tolyl-3 oder 1-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 6-p-Toluoldiazoamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{17}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hinzufügen von überschüssigem Natriumacetat zu der salzsauren Lösung von p-Toluoldiazoniumchlorid und ar. Tetrahydro-β-naphthylamin oder von diazotiertem ar. Tetrahydro-β-naphthylamin und p-Toluidin (S., *Soc.* **81**, 902). — Strohfarbene Krystalle (aus Alkohol + Toluol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. — Bei mehrstündigem Stehen mit konz. Salzsäure bei 0° entstehen p-Toluidin, ar. Tetrahydro-β-naphthylamin, p-Toluoldiazoniumchlorid und 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthalin-diazoniumchlorid-(2).

1.3-Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1) $C_{20}H_{23}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Hinzufügen von Natriumacetat zur salzsauren Lösung von diazotiertem ar. Tetrahydro-β-naphthylamin und von ar. Tetrahydro-β-naphthylamin (S., *Soc.* **81**, 905). — Bernsteinfarbene Prismen (aus Petroläther). F: 104°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3. ***[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(1)]-triazen*** $C_{10}H_{13}N_3 = C_{10}H_{11}\cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(1)]-triazen-(1), 1-Benzoldiazoamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man fügt 0,6 g krystallisiertes Benzoldiazoniumnitrat unter Eiskühlung zu einer Suspension von 1 g ac. Tetrahydro-α-naphthylamin (Bd. XII, S. 1200) in Wasser und läßt 4—5 Stdn. bei 0° stehen (Bamberger, Bammann, *B.* **22**, 966). — Pikrat $C_{16}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich mit Mineralsäuren schon in der Kälte unter Stickstoffentwicklung. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 229—230°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

4. ***[1.2.3.4-Tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen*** $C_{10}H_{13}N_3 = C_{10}H_{11}\cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 2-Benzoldiazoamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{16}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen einer neutralen Benzoldiazoniumchloridlösung in eine wäßr. Suspension von ac. Tetrahydro-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1200) (Bamberger, Müller, *B.* **21**, 1112). —

Explosiv. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Äther. — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Stickstoff, Naphthalin-dihydrid-(1.4) (Bd. V, S. 518), Anilin und wenig ac. Tetrahydro-β-naphthylamin. — Pikrat. Rubinrote Nadeln (aus Äther). F: 118°.

3-Äthyl-1-phenyl-3-[1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 2-Benzoldiazoäthylamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{18}H_{21}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer Suspension von 2 Mol.-Gew. Äthyl-[ac.-tetrahydro-β-naphthylamin] (Bd. XII, S. 1201) in Eiswasser mit einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Benzoldiazoniumnitrat und mehrstündiges Stehen des Produktes im Eisschrank; man zieht das Produkt mit Äther aus (BAMBERGER, MÜLLER, *B.* **22**, 1302). — Schwefelgelbe sechsseitige Tafeln (aus Äther). F: 58°. — Pikrat $C_{18}H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Rubinrote Nädelchen. Zersetzt sich gegen 100°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol.

3. Mono-triazene $C_nH_{2n-11}N_3$.

Triazene $C_{10}H_9N_3$.

1. ***α-Naphthyltriazen*** $C_{10}H_9N_3 = C_{10}H_7 \cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-α-naphthyl-triazen-(1), 1-Benzoldiazoamino-naphthalin $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Azido-naphthalin (Bd. V, S. 565) und Phenylmagnesiumbromid oder aus Azidobenzol und α-Naphthylmagnesiumbromid; das in beiden Fällen entstehende, aus Äther in roten Nadelbüscheln krystallisierende Produkt zersetzt man durch ammoniakalische Salmiaklösung (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2400). — Rotbraune Nadeln (aus Ligroin). F: 84°. — 1-Benzoldiazoamino-naphthalin gibt mit verd. Salzsäure bei starker Kühlung Anilin und α-Naphthalindiazoniumchlorid; beim Kochen mit verd. Salzsäure erhält man Anilin, α-Naphthylamin, α-Naphthol und Phenol. Liefert mit Phenylisocyanat in Äther 3-Phenyl-1-α-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.).

1.3-Di-α-naphthyl-triazen-(1), 1.1'-Diazoaminonaphthalin, α.α'-Diazoaminonaphthalin $C_{20}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen einer schwach alkalischen Lösung von Natriumnitrit zu festem α-Naphthylaminhydrochlorid (MARTIUS, *Z.* **1866**, 137). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt im Wasserbade zu einem Harz, das sich bei höherer Temperatur explosionsartig zersetzt. — Zerfällt beim Erwärmen mit schwächsten Säuren in α-Naphthylamin und α-Naphthol.

3-Phenyl-1-α-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N-α-Naphthalindiazo-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-α-naphthyl-triazen-(1) (s. o.) und Phenylisocyanat in Äther (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2401). — Gelbe Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 110°. Schwer löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Alkohol. — Gibt bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure N.N'-Diphenyl-harnstoff und α-Naphthalindiazoniumchlorid.

2. ***β-Naphthyltriazen*** $C_{10}H_9N_3 = C_{10}H_7 \cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-β-naphthyl-triazen-(1), 2-Benzoldiazoamino-naphthalin $C_{16}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid (S. 512) und Anilin in Gegenwart von Natriumacetat (NOELTING, BINDER, *B.* **20**, 3013). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Benzol). F: 150° (Zers.) (NOE., BI.). — Gibt bei der Zersetzung durch verd. Schwefelsäure Anilin, β-Naphthylamin, Phenol und β-Naphthol (NOE., BI.). Bei der Einw. von überschüssigem Phenol entstehen 4-Oxy-azobenzol (S. 96) und β-Naphthylamin (NOE., BI.). Liefert bei der Einw. von Anilin 4-Amino-azobenzol (S. 307) und β-Naphthylamin (NOE., BI.). Gibt beim Erwärmen der Lösung in Dimethylanilin mit der äquivalenten Menge salzsaurem Dimethylanilin bei 60° Anilin und dunkel gefärbte Produkte (GOLDSCHMIDT, BARDACH, *B.* **25**, 1372). Beim Erwärmen in äther. Lösung mit Phenylisocyanat entsteht 1-Phenyl-3-β-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 717) (GO., MOLINARI, *B.* **21**, 2566).

1 oder 3-[4-Brom-phenyl]-3 oder 1-β-naphthyl-triazen-(1), 2-[4-Brom-benzoldiazoamino]-naphthalin $C_{16}H_{12}N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. β-Naphthalin-

diazoniumchlorid (S. 512) auf 1 Mol.-Gew. 4-Brom-anilin bei Gegenwart von Natriumacetatlösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2570). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 164°. — Liefert mit Phenylisocyanat in äther. Lösung 3-[4-Brom-phenyl]-1-β-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.).

1 oder 3-p-Tolyl-3 oder 1-β-naphthyl-triazen-(1), 2-p-Toluoldiazoamino-naphthalin $C_{17}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. β-Naphthalindiazoniumchlorid (S. 512) auf 1 Mol.-Gew. in Natriumacetatlösung suspendiertes p-Toluidin (Go., Mo., *B.* **21**, 2567). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 131—132°. — Liefert beim Erwärmen mit Phenylisocyanat in äther. Lösung 1-p-Tolyl-3-β-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.).

3-Methyl-3-p-tolyl-1-β-naphthyl-triazen-(1), β-Naphthalindiazo-[methyl-p-toluidid] $C_{18}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus β-Naphthalindiazoniumchlorid und der berechneten Menge in Natriumacetatlösung suspendiertem Methyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 902) (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **57**, 797). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (M., ST.). — Bildet mit der äquimolekularen Menge 4'-Brom-4.N-dimethyl-diazoaminobenzol (S. 707) ein bei 86,5—89° (86,5—87,5°) schmelzendes Produkt (M., ST.,; vgl. SMITH, WATTS, *Soc.* **97** [1910], 564).

1 oder 3-Benzyl-3 oder 1-β-naphthyl-triazen-(1) $C_{17}H_{15}N_3 = C_{10}H_7 \cdot N_3H \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylamin und β-Naphthalindiazoniumchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1019). — Bräunliche Kryställchen (aus Benzol). F: 110°.

1 oder 3-[Naphthyl-(2)]-3 oder 1-[5.6.7.8-tetrahydro-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 6-β-Naphthalindiazoamino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{20}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hinzufügen einer β-Naphthalindiazoniumchloridlösung zu einer Lösung von ar. Tetrahydro-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1198) in verd. Salzsäure und Behandeln der Mischung mit Natriumacetat (SMITH, *Soc.* **81**, 906). — Gelbe Platten (aus Petroläther). F: 137,5°.

1-Phenyl-3-β-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-Benzoldiazo-N-phenyl-N'-β-naphthyl-harnstoff $C_{23}H_{18}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Benzoldiazoamino-naphthalin (S. 716) und der berechneten Menge Phenylisocyanat in warmer ätherischer Lösung (GOLDSCHMIDT, MOLINARI, *B.* **21**, 2566). — Weiße Nadeln. F: 123°. — Zerfällt beim Einleiten von Wasserdampf in das Gemisch mit 10%iger Schwefelsäure unter Abspaltung von N-Phenyl-N'-β-naphthyl-harnstoff (Bd. XII, S. 1292).

1-p-Tolyl-3-β-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-p-Toluoldiazo-N-phenyl-N'-β-naphthyl-harnstoff $C_{24}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-p-Toluoldiazoamino-naphthalin (s. o.) durch Erwärmen mit Phenylisocyanat in äther. Lösung (Go., Mo., *B.* **21**, 2567). — Weiße Nadeln. F: 110°. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird N-Phenyl-N'-β-naphthyl-harnstoff (Bd. XII, S. 1292) abgespalten.

3-[4-Brom-phenyl]-1-β-naphthyl-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-β-Naphthalindiazo-N-phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff $C_{23}H_{17}ON_4Br$, s. untenstehende Formel. *B.* Aus 2-[4-Brom-benzoldiazoamino]-naphthalin (S. 716) durch Einw. von Phenylisocyanat in äther. Lösung (Go., Mo., *B.* **21**, 2570). — Weiße Nadeln. F: 139—140°. — Beim Einleiten von Wasserdampf in das Gemisch mit 10%iger Schwefelsäure werden N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 645), β-Naphthol und 4-Brom-phenol gebildet.

1 oder 3-[2-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[1-chlor-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 2-[2-Nitro-benzoldiazoamino]-1-chlor-naphthalin $C_{16}H_{11}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) und 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (S. 481) in Eisessig (MORGAN, *Soc.* **81**, 1380). — Hellgelbe Blättchen (aus Benzol). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 194°, bleibt aber bei schnellerem Erhitzen bis 202—204° unverändert. Schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit purpurroter Farbe.

1 oder 3-[3-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[1-chlor-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 2-[3-Nitro-benzoldiazoamino]-1-chlor-naphthalin $C_{16}H_{11}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Hinzufügen einer Lösung von 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) in Eisessig zu einer kalten verdünnten salzsauren Lösung von 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (MORGAN, *Soc.* **81**, 1380). — Gelblichbraune Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich, rasch erhitzt, bei 142°, langsam erhitzt, bei 137°. Schwer löslich in Alkohol; löslich in alkoh. Natronlauge mit dunkelrotbrauner Farbe.

Cl NO₂ ·N₃H·

1 oder 3-[4-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[1-chlor-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 2-[4-Nitro-benzoldiazoamino]-1-chlor-naphthalin $C_{16}H_{11}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 1-Chlor-naphthylamin-(2) in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat oder aus 1-Chlor-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) und 4-Nitro-anilin (M., *Soc.* **81**, 99). — Bräunlichgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 197—198° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol. Ist ziemlich löslich in heißem Chloroform, zersetzt sich aber zum Teil beim Kochen der Lösung. Löst sich in alkoh. Kalilauge mit dunkelpurpurroter Färbung.

Cl ·N₃H·⟨ ⟩·NO₂

3-Äthyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-[1-chlor-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 2-[4-Nitro-benzoldiazoäthylamino]-1-chlor-naphthalin $C_{18}H_{15}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der Lösung des 2-[4-Nitro-benzoldiazoamino]-1-chlor-naphthalins (s. o.) in alkoh. Kalilauge mit Äthyljodid (M., *Soc.* **81**, 99). — Orangegelbe Prismen (aus Benzol). F: 193—194°.

Cl ·N(C₂H₅)·N:N·⟨ ⟩·NO₂

3-Äthyl-3-[4-nitro-phenyl]-1-[1-chlor-naphthyl-(2)]-triazen-(1) $C_{18}H_{15}O_2N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Chlor-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) und N-Äthyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 714) in wäßrig-alkoholischer Lösung (M., *Soc.* **81**, 99). — F: 182—183°.

Cl ·N:N·N(C₂H₅)·⟨ ⟩·NO₂

1.3-Bis-[1-chlor-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 1.1′-Dichlor-[2.2′-diazoaminonaphthalin] $C_{20}H_{13}N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Vereinigung einer Eisessiglösung von 1 Mol.-Gew. 1-Chlor-naphthylamin-(2) mit einer salzsauren Lösung von 1 Mol.-Gew. 1-Chlor-naphthalin-diazoniumchlorid-(2) und Hinzufügen von Natriumacetat (MORGAN, *Soc.* **81**, 98; vgl. auch M., *Soc.* **81**, 1381). — Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 152° (M., *Soc.* **81**, 98). Unlöslich in Alkohol; leicht löslich in alkoh. Kalilauge mit orangeroter Farbe (M., *Soc.* **81**, 98). Färbt sich am Licht tiefbraun (M., *Soc.* **81**, 98). — Beim Erwärmen mit Salzsäure erfolgt Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von 1-Chlor-naphthylamin-(2) sowie von harzigen Produkten (M., *Soc.* **81**, 98).

Cl Cl ·N:N·NH·

1.3-Bis-[1-chlor-4-brom-naphthyl-(2)]-triazen-(1), 1.1′-Dichlor-4.4′-dibrom-[2.2′-diazoaminonaphthalin] $C_{20}H_{11}N_3Cl_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 1-Chlor-4-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311) in alkoh. Lösung mit salpetriger Säure (MELDOLA, STREATFEILD, *Soc.* **67**, 911). — Gelbliche Nadeln (aus Toluol). Zersetzt sich bei ca. 205—210°. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung und Bildung von 1-Chlor-4-brom-naphthylamin-(2) und harzigen Produkten.

Cl Cl ·N:N·NH· Br Br

4. Mono-triazen $C_nH_{2n-15}N_3$.

[Stilbenyl-(2)]-triazen $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot N_3H_2$.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-[4-nitro-stilbenyl-(2)]-triazen-(1), 2-Benzoldiazoamino-4-nitro-stilben $C_{20}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer Lösung von schwefelsaurem 4-Nitro-stilben-diazoniumsulfat-(2) (S. 514) in Wasser die berechnete Menge in Salzsäure gelösten Anilins und versetzt mit Natriumacetat (SACHS, HILPERT, *B.* **39**, 905). — Rotgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 146°. Schwer löslich in Ligroin und Petroläther, sonst leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln mit brauner Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Anilinhydrochlorid und Anilin auf dem Wasserbad [4-Nitro-stilben]-⟨2 azo 4⟩-anilin (S. 322).

CH:CH·C₆H₅ ⟨ ⟩·N₃H·⟨ ⟩ NO₂

B. Bis-triazen.

4.4′-Bis-triazeno-diphenyl $C_{12}H_{12}N_6 = H_2N_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H_2$.

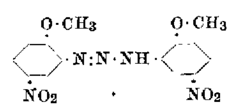
4.4′-Bis-benzoldiazoamino-diphenyl $C_{24}H_{20}N_6$ = ⬡ $\cdot N_3H \cdot$ ⬡ — ⬡ $\cdot N_3H \cdot$ ⬡. *B.* Aus Diphenyl-bis-diazoniumnitrat-(4.4′) (S. 517) und Anilin in wäßr. Lösung (GRIESS, *Soc.* **20**, 94; *J.* **1864**, 436). Durch Eintragen einer auf —5° abgekühlten wäßr. Lösung von Diphenyl-bis-diazoniumchlorid-(4.4′) (S. 517) in eine alkoh. Anilinlösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, *C. r.* **142**, 583; *Bl.* [3] **35**, 313). Man gibt eine kalte wäßrige Benzoldiazoniumchloridlösung unterhalb 0° zu einer Suspension von Benzidin in Natriumacetatlösung (VIGNON). — Gelbrote Krystalle (aus Benzol). F: 180° (V.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther (GR.). — Spaltet sich unter dem Einfluß von sehr verd. Schwefelsäure in Anilin und 4.4′-Dioxy-diphenyl (Bd. VI, S. 991) (V.). Lagert sich beim Erwärmen mit Anilin + Anilinhydrochlorid in Diphenyl-4.4′-bis-[⟨azo 4⟩-anilin] (S. 339) um (V.).

C. Triazenoderivate der Oxy-Verbindungen.

2′-Methoxy-N-phenyl-diazoaminobenzol, o-Anisoldiazodiphenylamid $C_{19}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem o-Anisidin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 571; *Bl.* [3] **31**, 1229). — Rotbraune Krystalle. F: 30—32°.

$(C_6H_5)_2N \cdot N:N \cdot$ ⬡ (mit $O \cdot CH_3$ in o-Stellung)

5.5′-Dinitro-2.2′-dimethoxy-diazoaminobenzol $C_{14}H_{13}O_6N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine verdünnte alkoholische Lösung von 4-Nitro-2-amino-phenol-methyläther (Bd. XIII, S. 389) (GRIESS, *A.* **121**, 278). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Äther.



4-[ω-Methyl-triazeno]-phenetol, 1 oder 3-Methyl-3 oder 1-[4-äthoxy-phenyl]-triazen-(1) $C_9H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt auf 4-Azido-phenetol (Bd. VI, S. 294) Methylmagnesiumjodid in absol. Äther einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit ammoniakhaltiger Ammoniumchloridlösung unter Eiskühlung (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2397; vgl. D., *B.* **38**, 671). — F: 97°.

4-Oxy-diazoaminobenzol $C_{12}H_{11}ON_3$ = ⬡ $\cdot N_3H \cdot$ ⬡ $\cdot OH$. *B.* Man diazotiert [4-Amino-phenyl]-benzoat (Bd. XIII, S. 440) in salzsaurer Lösung, kuppelt mit Anilin in Gegenwart von Natriumacetat und verseift das dabei erhaltene 4-Benzoyloxy-diazoaminobenzol (s. u.) durch methylalkoholische Kalilauge bei Gegenwart von Hydroxylamin (WOHL, *B.* **36**, 4145, 4146). — Gelbliche Krystalle. Schmilzt unscharf bei 80°. Leicht löslich außer in Wasser und Petroläther. Wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd gefällt. — Wird durch alkoh. Salzsäure in Phenol-diazoniumchlorid-(4) und Anilin gespalten.

4-Äthoxy-diazoaminobenzol $C_{14}H_{15}ON_3$ = ⬡ $\cdot N_3H \cdot$ ⬡ $\cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Man läßt auf 4-Azido-phenetol (Bd. VI, S. 294) Phenylmagnesiumbromid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit ammoniakhaltiger Ammoniumchloridlösung (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2399). Man läßt auf Azidobenzol (Bd. V, S. 276) [4-Äthoxy-phenyl]-magnesiumbromid in Äther einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit ammoniakhaltiger Ammoniumchloridlösung (D., E., G.). — Gelbe Blättchen (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 113°. — Liefert mit Phenylisocyanat in Äther 1-Phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid.

4-Benzoyloxy-diazoaminobenzol $C_{19}H_{15}O_2N_3$ = ⬡ $\cdot N_3H \cdot$ ⬡ $\cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* s. o. im Artikel 4-Oxy-diazoaminobenzol. — Hellgelbe Blättchen (aus Methylalkohol); F: 132,5° (korr.); leicht löslich in Aceton, Chloroform, Äther, Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther (WOHL, *B.* **36**, 4145).

4′-Methoxy-N-phenyl-diazoaminobenzol, p-Anisoldiazodiphenylamid $C_{19}H_{17}ON_3$ = $(C_6H_5)_2N \cdot N:N \cdot$ ⬡ $\cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem p-Anisidin und Diphenylamin in alkoh. Lösung bei 4—5° in Gegenwart von Natriumcarbonat (VIGNON, SIMONET, *C. r.* **139**, 571; *Bl.* [3] **31**, 1229). — Rotbraune Flüssigkeit.

4′-Benzoyloxy-2-methyl-diazoaminobenzol $C_{20}H_{17}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert [4-Amino-phenyl]-benzoat (Bd. XIII, S. 440) in salzsaurer Lösung und kuppelt mit o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (WOHL, *B.* **36**, 4145, 4148). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 131—132°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

CH_3 / $C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$

4′-Benzoyloxy-4-methyl-diazoaminobenzol $C_{20}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man diazotiert [4-Amino-phenyl]-benzoat (Bd. XIII, S. 440) in salzsaurer Lösung und kuppelt mit p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (W., *B.* **36**, 4145, 4147). — Rötlichgelbe Krystalle. F: 148,5° (korr.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

4.4′-Dimethoxy-diazoaminobenzol, p.p′-Diazoaminoanisol $C_{14}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbbraune Prismen (aus Äther + Gasolin). F: 101,5°; leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien, außer in Gasolin; liefert beim Versuche der Umlagerung durch Erwärmen mit p-Anisidin und salzsaurem p-Anisidin keine Aminoazoverbindung, sondern 2.5-Bis-[4-methoxy-anilino]-p-chinon-bis-[4-methoxy-anil] (Bd. XIV, S. 142) (BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* **4**, 105, 113; *C.* **1905** I, 1105).

4.4′-Diäthoxy-diazoaminobenzol, p.p′-Diazoaminophenetol $C_{16}H_{19}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 10 g p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in 25 g 50%iger Essigsäure und 50 g Alkohol mit 26 ccm einer 10%igen Natriumnitrit-Lösung; sobald die Ausscheidung von Krystallen beginnt, fügt man allmählich 50 ccm Wasser hinzu (HENRIQUES, *B.* **25**, 3064; vgl. BUSCH, BERGMANN, *Ztschr. f. Farben- und Textilindustrie* **4**, 113; *C.* **1905** I, 1105). — Gelbbraune Krystalle (aus Äther + Gasolin). F: 119° (Zers.) (BU., BE.). — Läßt sich durch Erwärmen mit p-Phenetidin und salzsaurem p-Phenetidin nicht zu einer Aminoazoverbindung umlagern, sondern liefert hierbei eine azopheninähnliche Verbindung vom Schmelzpunkt 232° (BU., BE.).

1-Phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N′-Benzoldiazo-N-phenyl-N′-[4-äthoxy-phenyl]-harnstoff $C_{21}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-diazoaminobenzol und Phenylisocyanat in Äther (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2400). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 115°. — Liefert bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure unterhalb 0° Benzoldiazoniumchlorid und N-Phenyl-N′-[4-äthoxy-phenyl]-harnstoff (Bd. XIII, S. 481).

4-p-Tolylmercapto-diazoaminobenzol, 4′-Benzoldiazoamino-4-methyl-diphenylsulfid $C_{19}H_{17}N_3S = C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine durch Harnstoff von salpetriger Säure befreite Benzoldiazoniumchloridlösung mit konz. Natriumacetatlösung und dann mit einer Lösung von [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfid (Bd. XIII, S. 534) in verd. Essigsäure (HEIDUSCHKA, E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **68**, 275). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 85°. Verpufft beim schnellen Erhitzen. Löslich in Alkohol und Äther.

4′-Nitro-4-p-tolylmercapto-diazoaminobenzol, 4′-[4-Nitro-benzoldiazoamino]-4-methyl-diphenylsulfid $C_{19}H_{16}O_2N_4S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Kalium-[4-nitro-benzol-isodiazotat-(1)] (S. 486) und [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-sulfid (Bd. XIII, S. 534) in Eisessig (HEIDUSCHKA, E. v. MEYER, *J. pr.* [2] **68**, 276). — Braungelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 166° (Zers.). Verpufft bei raschem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

3.5.3′.5′-Tetranitro-2.2′-dioxy-4.4′-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{14}H_{11}O_{10}N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der alkoh. Lösung von 2.6-Dinitro-4-amino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 591) mit salpetriger Säure (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* **9**, 1095). — Goldgelbe Blättchen. Explodiert heftig gegen 160°.

$CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2(OH) \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H(OH)(NO_2)_2 \cdot CH_3$

4.4′-Bis-[4-nitro-benzoldiazomethylamino]-3.3′-dimethyl-benzhydrol $C_{29}H_{28}O_5N_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) auf 4.4′-Bis-methylamino-3.3′-dimethyl-benzhydrol (Bd. XIII, S. 720),

$HO \cdot CH[C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2]_2$

neben wenig 4'-Nitro-4-methylamino-3-methyl-azobenzol (S. 344) (GNEHM, WRIGHT, *C.* **1903** I, 399). — Gelbliche Krystalle. F: 168—169°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol. Löst sich in warmen Säuren unter Stickstoffentwicklung und Rückbildung des Hydrols.

D. Triazenoderivate der Oxo-Verbindungen.

1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-Benzoldiazoamino-campher[1]) $C_{16}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-campher (Bd. XIV, S. 10) und diazotiertem Anilin in Gegenwart von Natriumcarbonat unter Ausschluß von Licht (FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2057). — Fast farblose Nadeln (aus Petroläther). Zersetzt sich bei ca. 150°. Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Chloroform, Äther, Benzol. $[\alpha]_D$: +18,6° (in Chloroform; 0,3907 g in 25 ccm Lösung). — Gibt mit Phenylisocyanat in trocknem Benzol 3-Phenyl-1-[campheryl-(3)]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (S. 723). Wird durch Säuren unter Stickstoffentwicklung zersetzt, ohne daß nachweisbare Mengen Diazoniumsalz entstehen. — $AgC_{16}H_{20}ON_3$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Aceton). Färbt sich bei ca. 150° dunkel und zersetzt sich bei 180° völlig.

$H_2C—C(CH_3)—CO$ | $C(CH_3)_2$ | $H_2C—CH——CH\cdot N_3H\cdot C_6H_5$

1 oder 3-[4-Brom-phenyl]-3 oder 1-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[4-Brom-benzol-diazoamino]-campher $C_{16}H_{20}ON_3Br = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot N_3H\cdot C_6H_4Br\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und 4-Brom-benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumcarbonat (F., G., *Soc.* **95**, 2065). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 152° (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D$: +62,7° (in Chloroform; 0,2290 g in 25 ccm Lösung). — Wird durch warme Salzsäure ohne Bildung von Diazoniumsalz zersetzt.

1 oder 3-[2-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[2-Nitro-benzol-diazoamino]-campher $C_{16}H_{20}O_3N_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und diazotiertem 2-Nitro-anilin in Gegenwart von Natriumcarbonat (F., G., *Soc.* **95**, 2062). — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton und Wasser). Schmilzt unscharf bei ca. 120° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in Methylalkohol, Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester, sehr wenig in Ligroin. $[\alpha]_D$: —242,8° (in Chloroform; 0,1064 g in 25 ccm Lösung). — Auf Zusatz von wenig Salzsäure zur Lösung in Eisessig tritt lebhafte Gasentwicklung ein.

1 oder 3-[3-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[3-Nitro-benzol-diazoamino]-campher $C_{16}H_{20}O_3N_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und diazotiertem 3-Nitro-anilin in Gegenwart von Natriumcarbonat (F., G., *Soc.* **95**, 2062). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich nahe bei 122°. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Chloroform, weniger in Benzol. — Eine Spur Mineralsäure bewirkt sofort Zersetzung der in Eisessig gelösten Substanz unter lebhafter Gasentwicklung.

1 oder 3-[4-Nitro-phenyl]-3 oder 1-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[4-Nitro-benzol-diazoamino]-campher $C_{16}H_{20}O_3N_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Auf Zusatz von 20%igem wäßr. Natriumcarbonat zu einer eiskalten essigsauren Lösung von 3-Amino-campher und diazotiertem 4-Nitro-anilin (FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2063). — Gelbliche Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 167° (lebhafte Gasentwicklung). Löslich in Methylalkohol, Alkohol, leicht löslich in Essigester, schwer in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin. $[\alpha]_D$: +114,8° (in Chloroform; 0,1089 g in 25 ccm Lösung). — Wird in Eisessig durch Salzsäure zersetzt.

3-Methyl-1-phenyl-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-Benzoldiazomethylamino-campher $C_{17}H_{23}ON_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ CH\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat (F., G., *Soc.* **95**, 2066). —

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

Bräunliche Prismen (aus kaltem Aceton + Wasser). F: 98°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Ligroin. $[\alpha]_D$: +235,2° (in Chloroform; 0,2161 g in 20 ccm Lösung). — Beim Auflösen in kalter konz. Salzsäure entsteht Benzoldiazoniumchlorid.

3-Methyl-1-[4-brom-phenyl]-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[4-Brom-benzol-diazomethylamino]-campher $C_{17}H_{22}ON_3Br = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4Br}$. Wurde in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Formen erhalten.

a) Niedriger schmelzende Form. *B.* Entsteht neben der höher schmelzenden Form aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 3-Methylamino-campher (Bd. XIV, S. 11) in Gegenwart von Natriumcarbonat; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol löst man in Petroläther; aus dieser Lösung scheidet sich die niedriger schmelzende Form in Nadeln, die höher schmelzende Form in Prismen ab; man trennt sie durch Auslesen (Forster, Garland, *Soc.* **95**, 2070). — Nadeln (aus Petroläther). F: 112°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Solvenzien. $[\alpha]_D$: +218° (in Chloroform; 0,2246 g in 25 ccm Lösung). — Spaltet beim Erwärmen mit Salzsäure Diazoniumsalz ab. — $C_{17}H_{22}ON_3Br + HCl$. F: 130° (Zers.). — $2C_{17}H_{22}ON_3Br + H_2SO_4$. F: 153° (Zers.). — $C_{17}H_{22}ON_3Br + HNO_3$. F: 137° (Zers.).

b) Höher schmelzende Form. *B.* s. bei der niedriger schmelzenden Form. — Prismen (aus Petroläther). F: 121°; $[\alpha]_D$: —232,1° (in Chloroform; 0,2253 g in 25 ccm Lösung); leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (F., G.). — Beim Erwärmen mit Salzsäure wird Diazoniumsalz abgeschieden (F., G.).

3-Methyl-1-[2-nitro-phenyl]-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[2-Nitro-benzol-diazomethylamino]-campher $C_{17}H_{22}O_3N_4 = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher und 2-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumcarbonat (F., G., *Soc.* **95**, 2067). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 116°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester, Chloroform, ziemlich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D$: +301,0° (in Chloroform; 0,2353 g in 25 ccm Lösung). — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht Diazoniumsalz.

3-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[3-Nitro-benzol-diazomethylamino]-campher $C_{17}H_{22}O_3N_4 = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumcarbonat (F., G., *Soc.* **95**, 2067). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 81—82°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, heißem Alkohol, Petroläther. $[\alpha]_D$: +181,6° (in Chloroform; 0,1239 g in 25 ccm Lösung). — Bildet mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte ein Hydrochlorid, das sich beim Erwärmen unter Bildung von Diazoniumsalz löst.

3-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-[4-Nitro-benzol-diazomethylamino]-campher $C_{17}H_{22}O_3N_4 = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher und 4-Nitro-benzol-diazoniumsalz-(1) in Natriumcarbonatlösung (F., G., *Soc.* **95**, 2068). — Gelbliche Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 150°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, löslich in Alkohol, heißem Ligroin. $[\alpha]_D$: +310,8° (in Chloroform; 0,2359 g in 20 ccm Lösung). — Wird beim Erwärmen mit Salzsäure in Eisessig unter Abspaltung von Diazoniumsalz zersetzt. — $C_{17}H_{22}O_3N_4 + HCl$. F: 146° (Zers.). — $2C_{17}H_{22}O_3N_4 + H_2SO_4$. F: 151° (Zers.). — $C_{17}H_{22}O_3N_4 + HNO_3$. F: 124° (Zers.).

1 oder 3-[4-Methoxy-phenyl]-3 oder 1-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-p-Anisol-diazoamino-campher $C_{17}H_{23}O_2N_3 = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Amino-campher und diazotiertem p-Anisidin in Gegenwart von Natriumcarbonat (F., G., *Soc.* **95**, 2064). — Farblose, sechsseitige Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 142° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, weniger in Alkohol, Benzol, schwer in siedendem Ligroin. $[\alpha]_D$: +49,0° (in Chloroform; 0,2100 g in 25 ccm Lösung). — Fügt man zu einer Eisessig-Lösung von Anisoldiazoaminocampher Salzsäure, so tritt sofort Gasentwicklung ein, ohne daß ein Diazoniumsalz gebildet wird; übergießt man festen Anisoldiazoaminocampher mit konz. Salzsäure, so wird kein Gas entwickelt; nach einigen Minuten ist die Bildung von Diazoniumsalz nachweisbar.

3-Methyl-1-[4-methoxy-phenyl]-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1), 3-p-Anisoldiazo-methylamino-campher $C_{18}H_{25}O_2N_3 = C_8H_{14}\langle{CO \atop CH\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Methylamino-campher und diazotiertem p-Anisidin in Gegenwart von Natriumcarbonat

(F., G., *Soc.* **95**, 2069). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in organischen Solvenzien. $[\alpha]_D$: +232,7° (in Chloroform; 0,1862 g in 25 ccm Lösung). — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure wird Diazoniumsalz abgespalten.

1-Phenyl-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N'-Benzoldiazo-N-phenyl-N'-[campheryl-(3)]-harnstoff $C_{23}H_{26}O_2N_4$ = $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Kochen der Pyridinlösung von 3-Phenyl-1-[campheryl-(3)]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid (s. u.) (F., G., *Soc.* **95**, 2060). — Nadeln (aus Eisessig). F: 209° (Zers.). Leicht löslich in Pyridin, löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol. $[\alpha]_D$: +220,6° (in Pyridin; 0,1020 g in 20 ccm Lösung). — Zerfällt beim Erwärmen mit Salzsäure + Eisessig oder Salpetersäure + Eisessig, sowie mit 50%/₀iger Schwefelsäure und einigen Tropfen Alkohol in Benzoldiazoniumsalz und Pseudocampherylphenylharnstoff $C_8H_{14}\langle{}^{C(OH)\cdot NH}_{CH——NH}\rangle CO$ (Syst. No. 3635).

3-Phenyl-1-[campheryl-(3)]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, N-[Campher-3-diazo]-N.N'-diphenyl-harnstoff $C_{23}H_{26}O_2N_4 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH\cdot N:N\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1 oder 3-Phenyl-3 oder 1-[campheryl-(3)]-triazen-(1) in trocknem Benzol und Phenylisocyanat (F., G., *Soc.* **95**, 2059). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 147° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, weniger in Methylalkohol, Alkohol, Benzol, Essigester, sehr wenig in Petroläther. $[\alpha]_D$: +154,7° (in Pyridin; 0,1002 g in 20 ccm Lösung); die Drehung nimmt unter Umwandlung in die isomere Verbindung (1-Phenyl-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid, s. o.) zu. — Verliert beim Erwärmen mit Eisessig genau die Hälfte des Stickstoffs, gleichzeitig entsteht N.N'-Diphenyl-harnstoff und ein nicht identifiziertes Campherderivat. Beim Kochen der Lösung in Pyridin erfolgt Umlagerung in 1-Phenyl-3-[campheryl-(3)]-triazen-(1)-carbonsäure-(3)-anilid.

o.o'-Diazoaminobenzaldehyd-dioxim $C_{14}H_{13}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 2-Amino-benzaldoxim (Bd. XIV, S. 24) in verdünnter salzsaurer Lösung unterhalb —3° (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1332). — Gelb, amorph. Zersetzt sich bei 73—74°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton. — Bei der Einw. von Kalilauge entsteht 2-Azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) neben etwas 2-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 21) und Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310).

HO·N:CH ... CH:N·OH; $C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4$

4-Benzoldiazoamino-benzaldehyd $C_{13}H_{11}ON_3 = C_6H_5\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man versetzt 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 29), verteilt in verd. Salzsäure, in der Kälte mit Natriumnitrit, fügt 1 Mol.-Gew. Anilin, gelöst in Essigsäure, und dann Natriumacetat hinzu (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 120). — Rötlichgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 157°.

4-p-Toluoldiazoamino-benzaldehyd $C_{14}H_{13}ON_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzaldehyd und essigsaurem p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 120). — Rötlichbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 145°.

p.p'-Diazoaminobenzaldehyd $C_{14}H_{11}O_2N_3 = OHC\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Beim Versetzen von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd, gelöst in Eisessig, mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in der Kälte (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 118). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 135°. Leicht löslich in Benzol, schwer in heißem Ligroin.

1-Triazeno-anthrachinon, [Anthrachinonyl-(1)]-triazen, Anthrachinon-diazoamid-(1) $C_{14}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu salzsaurem 1-Amino-anthrachinon, das in verd. Salzsäure suspendiert ist, Nitritlösung, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird, filtriert und versetzt die Diazoniumsalzlösung mit Ammoniumcarbonat, bis ein braunroter Körper ausfällt (WACKER, *B.* **35**, 3922). — Braunrot. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 70—90° 1-Amino-anthrachinon neben wenig Erythrooxyanthrachinon.

N_3H_2; CO; CO

E. Triazenoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen.

3-Phenyl-1.3-bis-[3.4-dioxy-phenacyl]-triazen-(1) $C_{22}H_{19}O_6N_3$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man löst 2 Mol.-Gew. schwefelsaures ω-Anilino-3.4-dioxy-acetophenon (Bd. XIV, S. 255) in Wasser und versetzt sodann mit einer eiskalten Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit (DZIERZGOWSKI, *B.* **27**, 1986). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 115° unter Zersetzung. Leicht löslich in Äther und Alkohol, weniger in Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

3.6-Bis-triazeno-2.5-dioxy-chinon (?) $C_6H_6O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trichinoyl-p-bis-diazid (S. 542) mit 20%igem Ammoniak (HENLE, *A.* **350**, 357). — Farblose Prismen. F: 167°. Verpufft bei schnellem Erhitzen. Sublimierbar. Leicht löslich in Eisessig, weniger in Chloroform, Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin; löst sich in kaltem Ammoniak unverändert mit gelber Farbe, ebenso in Sodalösung unter geringer Zersetzung. Wird von Natronlauge völlig zerstört. — Bei der Einw. von Salzsäure entsteht unter Stickstoffentwicklung die Verbindung $C_6H_8O_4N_2Cl_2$.

O; $H_2N_3\cdot$; $\cdot OH$; $OH\cdot$; $\cdot N_3H_2$ (?); O

Verbindung $C_6H_8O_4N_2Cl_2$. *B.* Aus 3.6-Bis-triazeno-2.5-dioxy-chinon mit äther. Salzsäure (HENLE, *A.* **350**, 359). — Ist nach dem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali wasserfrei und farblos und schmilzt wasserfrei bei 105°. Nimmt an feuchter Luft 2 Moleküle Wasser auf und schmilzt dann bei 79°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser, schwer in Äther. — Gibt beim Verseifen allen Stickstoff als Ammoniak ab.

3.6-Bis-[ω-phenyl-triazeno]-2.5-dioxy-chinon-(?), 3.6-Bis-benzoldiazoamino-2.5-dioxy-chinon (?) $C_{18}H_{14}O_4N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trichinoyl-p-bis-diazid (S. 542) mit Anilin (HENLE, *A.* **350**, 356). — Dunkelrotes Pulver. Zerfällt sehr leicht wieder in Anilin und Trichinoyl-p-bisdiazid.

O; $C_6H_5\cdot HN_3\cdot$; $\cdot OH$; $HO\cdot$; $\cdot N_3H\cdot C_6H_5$ (?); O

F. Triazenoderivate der Carbonsäuren.

Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumsalzen und Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) in Gegenwart von Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 271). Durch Eintragen von festem Benzoldiazoniumnitrat in die Lösung von Anthranilsäure in Pyridin unter Kühlung (M., *J. pr.* [2] **63**, 265). Durch Eintragen von Benzoesäure-diazoniumsulfat-(2) (S. 545) in eine Lösung von Anilin in Pyridin unter Kühlung (M.). Aus Phenyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_5\\ N{=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876) beim Kochen mit wäßr. Alkali oder beim schwachen Erwärmen mit alkoh. Natriumhydroxyd (M., *J. pr.* [2] **63**, 270). Aus Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (S. 725) durch Verseifung mit alkoh. Natron (M., *J. pr.* [2] **63**, 272). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 121° (unter Verpuffung). – Ist sehr zersetzlich. Wird durch Mineralsäure gespalten. Läßt sich nicht in Phenyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid zurückverwandeln. — $NH_4C_{13}H_{10}O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Äther). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Stehen mit Wasser. — $NaC_{13}H_{10}O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus siedendem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser.

CO_2H; $\cdot N_3H\cdot$

2'-Nitro-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 2-Nitro-anilin und Anthranilsäure in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (M., *J. pr.* [2] **63**, 299). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (Zers.). In Alkohol und in Natronlauge rot löslich.

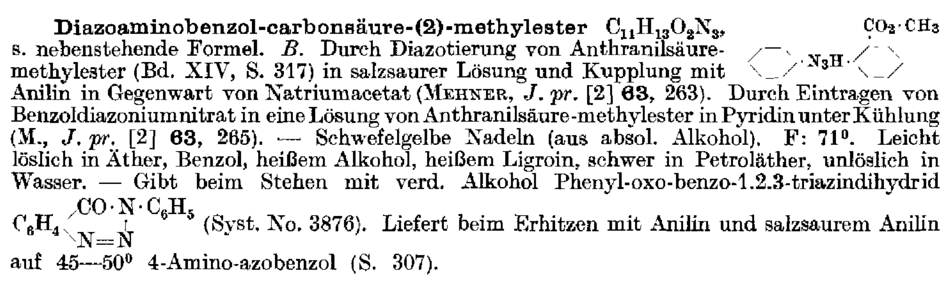
NO_2; CO_2H; $\cdot N_3H\cdot$

3'-Nitro-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (M., *J. pr.* [2] **63**, 299). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 166,5° (Zers.). In Alkohol dunkelgelb, in Natronlauge tiefrot löslich.

NO_2; CO_2H; $\cdot N_3H\cdot$

4'-Nitro-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der 2'-Nitro-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) (M., *J. pr.* [2] **63**, 300). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171° (Zers.). In Alkohol mit roter, in Natronlauge mit violettroter Farbe löslich.

CO_2H; $O_2N\cdot$; $\cdot N_3H\cdot$



Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{11}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von Anthranilsäure-methylester (Bd. XIV, S. 317) in salzsaurer Lösung und Kupplung mit Anilin in Gegenwart von Natriumacetat (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 263). Durch Eintragen von Benzoldiazoniumnitrat in eine Lösung von Anthranilsäure-methylester in Pyridin unter Kühlung (M., *J. pr.* [2] **63**, 265). — Schwefelgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 71°. Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol, heißem Ligroin, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Stehen mit verd. Alkohol Phenyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{N=N}$ (Syst. No. 3876). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 45—50° 4-Amino-azobenzol (S. 307).

3'-Nitro-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von salzsaurem Anthranilsäuremethylester in alkoh. Lösung mit Äthylnitrit bei −12° und Zufügen einer abgekühlten Lösung von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) in Alkohol (M., *J. pr.* [2] **63**, 288). — Salmiakähnliche Krystalle. F: 167°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Durch Kochen in verd. alkoh. Lösung entsteht [3-Nitro-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{N=N}$ (Syst. No. 3876).

4'-Nitro-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (M., *J. pr.* [2] **63**, 290). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. — Durch Kochen mit verd. Alkohol entsteht [4-Nitro-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{N=N}$ (Syst. No. 3876).

Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-äthylester $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Anthranilsäureäthylester (Bd. XIV, S. 319) durch Diazotieren und Kuppeln mit Anilin in wäßrig-essigsaurer Lösung (M., *J. pr.* [2] **64**, 74). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Geht beim Kochen mit verd. Alkohol in Phenyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_5}_{N=N}$ (Syst. No. 3876) über.

2-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2') $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Tolyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N=N}$ (Syst. No. 3876) durch alkoh. Natriumhydroxyd (M., *J. pr.* [2] **63**, 303). — Gelbliche Blättchen. F: 95—96° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Pyridin, unlöslich in Wasser. Sehr zersetzlich. — $NaC_{14}H_{12}O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von Anthranilsäuremethylester in salzsaurer Lösung und Kupplung mit o-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (M., *J. pr.* [2] **63**, 276). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 69,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit verd. Alkohol o-Tolyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid.

3'-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem m-Toluidin und Anthranilsäure (Bd. XIV, S. 310) in üblicher Weise (M., *J. pr.* [2] **63**, 296). Aus m-Tolyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4\langle{}^{CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N=N}$ (Syst. No. 3876) durch Spaltung mit alkoh. Alkali (M., *J. pr.* [2] **63**, 295, 302). — Gelbliche Blätter (aus Schwefelkohlenstoff). F: 114° (Verpuffung). Leicht löslich in heißem Benzol, in Alkohol, Äther, Pyridin, Chloroform, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich leicht. — Ammoniumsalz. Gelb.

Methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von Anthranilsäuremethylester in salzsaurer Lösung und Kuppelung mit m-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat; als Nebenprodukt entsteht 4-Amino-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(2')-methylester (S. 349) (M., *J. pr.* [2] **63**, 277). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 87,5°. Leicht löslich in Ligroin. — Bei längerem Kochen mit verd. Alkohol entsteht m-Tolyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid.

4'-Methyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) $C_{14}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Diazotierung von p-Toluidin und Kuppelung mit Anthranilsäure (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 297). — Hellgelbe Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 118° (Zers.). — Ammoniumsalz. Hellgelbe Blättchen.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Methylester $C_{15}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von Anthranilsäuremethylester in salzsaurer Lösung und Kuppeln mit p-Toluidin in Gegenwart von Natriumacetat (M., *J. pr.* [2] **63**, 277). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115,5°. Löslich in heißem Alkohol mit gelber Farbe. — Liefert beim Kochen mit verd. Alkohol p-Tolyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N{=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876).

2.4-Dimethyl-diazoaminobenzol-carbonsäure-(2') $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ N{=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876) durch alkoh. Natriumhydroxyd (M., *J. pr.* [2] **63**, 303). — Gelbe Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 117° (Verpuffung). Leicht zersetzlich. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. — $NaC_{15}H_{14}O_2N_3$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol).

$(CH_3)_2C_6H_3\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Methylester $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Diazotierung von Anthranilsäuremethylester in salzsaurer Lösung und Kupplung mit asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) in Gegenwart von Natriumacetat (M., *J. pr.* [2] **63**, 282). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. — Beim Kochen mit verd. Alkohol entsteht [2.4-Dimethyl-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot N\cdot C_6H_3(CH_3)_2\\ N{=}N\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 3876).

Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(2.2'), o.o'-Diazoaminobenzoesäure $C_{14}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. Braungelbe Täfelchen. F: 123°; sehr leicht löslich in organischen Solvenzien; unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien (NIEMENTOWSKI, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1902**, 415; *C.* **1902** II, 938).

$HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Monomethylester $C_{15}H_{13}O_4N_3 = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kupplung von diazotiertem Anthranilsäuremethylester mit Anthranilsäure (MEHNER, *J. pr.* [2] **63**, 291). — Nädelchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 127° (Zers.). Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Alkohol. — $NH_4C_{15}H_{12}O_4N_3$. Gelb, krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

Dinitril, 2.2'-Dicyan-diazoaminobenzol $C_{14}H_9N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4,1 g Natriumnitrit in die Lösung von 9 g reinem salzsaurem Anthranilsäurenitril (Bd. XIV, S. 322) in 150 ccm Wasser + 18 g Salzsäure (D: 1,06) unter guter Kühlung (PINNOW, SÄMANN, *B.* **29**, 630). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 133° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform und in heißem Benzol.

$NC\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CN$

6.6'-Dibrom-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(2.2') $C_{14}H_9O_4N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Brom-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 369) mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) in Äther (HÜBNER, *A.* **222**, 104). — Flockig. Unlöslich in Äther.

$HO_2C(Br)C_6H_3\cdot N{:}N\cdot NH\cdot C_6H_3(Br)CO_2H$

Diazoaminobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumnitrat mit 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) (GRIESS, *A.* **137**, 62). Entsteht auch aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) und Anilin (G., *B.* **7**, 1619; SARAUW, *B.* **15**, 43). — Gelbe Blätter oder Krystallkörner (aus Äther). Schwer löslich in kaltem Äther, Benzol, Chloroform (S.). — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure 3-Amino-benzoesäure, 3-Chlor-benzoesäure, 3-Oxy-benzoesäure, Anilin, Phenol und Stickstoff (G., *B.* **7**, 1619). Einw. von Phosgen in Benzol: S. — $C_{13}H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelblichweiße Blättchen (G., *A.* **137**, 63).

$C_6H_5\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

4'-Brom-diazoaminobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_2N_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumnitrat-(1) und 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) (GRIESS, *Soc.* **20**, 71; *J.* **1866**, 453). — Kugelige Aggregate von Nadeln (aus Äther).

$Br\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Diazoaminobenzol-carbonsäure-(3)-äthylester $C_{15}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoldiazoniumnitrat und 3-Amino-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 389) (GRIESS, *A.* **137**, 64). — Hellgelbe Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{15}H_{15}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

$C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$

Diazoaminobenzol - dicarbonsäure - (3.3'), m.m' - Diazo-aminobenzoesäure $C_{14}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) in eine kalte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) (GRIESS, *A.* **113**, 334; **117**, 2). Durch Einw. von Äthylnitrit auf 3-Amino-benzoesäure in alkoh. Lösung (G., *A.* **117**, 4). Beim Vermischen der wäßr. Lösungen von 3-Amino-benzoesäure und Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) (S. 546) (GRIESS, *J.* **1864**, 353). — Orangegelbe Krystallkörner. Verpufft bei 180°; fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform; löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren (selbst Essigsäure) unverändert gefällt (G., *A.* 117, 6). — *Zerfällt beim Erhitzen mit starker Salzsäure in 3-Chlor-benzoesäure (Bd. IX,* S. 337), 3-Amino-benzoesäure und Stickstoff; analog verläuft die Reaktion beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure (G., *A.* **113**, 335; **117**, 13, 21) und mit Fluorwasserstoffsäure (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* **12**, 89). Gibt bei der Einw. von Brom in Wasser 3-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 349) und eine Tribrombenzoesäure neben anderen Produkten (G., *A.* **117**, 23). Gibt mit Jod in äther. Lösung 3-Jod-benzoesäure (Bd. IX, S. 365) (CUNZE, HÜBNER, *A.* **135**, 108). Liefert, in siedendem Wasser suspendiert, mit Jod 3-Amino-benzoesäure und eine Jod-oxy-benzoesäure (G., *A.* **117**, 26). Gibt beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 148) (G., *A.* **117**, 28). Beim Kochen von Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.3') mit wäßr. Ammoniak entstehen 3-Amino-benzoesäure und ein rotes amorphes Produkt der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_5$(?) (G., *A.* **117**, 37). Gibt mit einer alkoh. Lösung von Schwefeldioxyd Benzoesäure-sulfon-säure-(3) (Bd. XI, S. 384) neben 3-Amino-benzoesäure (HÜBNER, WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* **10**, 1715). Beim Erhitzen mit Phenol entstehen 3-Amino-benzoesäure und 4'-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3) (S. 230) (HEUMANN, OECONOMIDES, *B.* **20**, 907). Bei der Einw. von Jodcyan erhält man 3-Jod-benzoesäure (CU., HÜ.). — Salze: GRIESS, *A.* **117**, 7. $(NH_4)_2C_{14}H_9O_4N_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen der wäßr. Lösung. — $K_2C_{14}H_9O_4N_3$. Gelblichweiße Krystallwarzen (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in konz. wäßr. Kaliumcarbonatlösung. — $Ag_2C_{14}H_9O_4N_3$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Äther. — $BaC_{14}H_9O_4N_3$ (bei 100°). Gelblichweißer krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$

Dimethylester $C_{16}H_{15}O_4N_3 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) in eine äther. Lösung von 3-Amino-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 389) (GRIESS, *A.* **117**, 12). — Gelbe Krystalle (aus warmem Alkohol). F: 160°.

Diäthylester $C_{18}H_{19}O_4N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure-äthylester (Bd. XIV, S. 389) in Alkohol mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) (GRIESS, *A.* **117**, 11). Durch Zutropfen von Natriumnitritlösung zu einer eiskalten Lösung von salzsaurem 3-Amino-benzoesäure-äthylester (BAUER, EINHORN, *A.* **319**, 339). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (G.), 146° (B., E.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol und Äther (G.).

Diamid $C_{14}H_{13}O_2N_5 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine abgekühlte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzamid (Bd. XIV, S. 390) (SCHULZE, *A.* **251**, 163). — Gelbliches Krystallpulver. Unlöslich in Äther und Chloroform, kaum löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Phenol 3-Amino-benzamid und 4'-Oxy-azobenzol-carbonsäure-(3)-amid (S. 230).

Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.3')-bis-[3-aminoformyl-anilid] $C_{28}H_{23}O_4N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-[3-Amino-benzamino]-benzamid (Bd. XIV, S. 411) in wäßriger oder alkoholischer Suspension mit nitrosen Gasen (SCHULZE, *A.* **251**, 171). — Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Alkohol.

$H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$

5-Azido-diazoaminobenzol-carbonsäure-(3), 5-Triazo-diazo-aminobenzol-carbonsäure-(3) $C_{13}H_{10}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen einer wäßr. Lösung von 5-Azido-benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) (S. 548) mit Anilin (GRIESS, *B.* **21**, 1564). — Gelbe Warzen (aus Äther). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther.

$C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_3(N_3) \cdot CO_2H$

Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.4′), m.p′-Diazoamino-benzoesäure $C_{14}H_{11}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(3) und 4-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) oder aus Benzoesäure-diazoniumnitrat-(4) und 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383) (GRIESS, *Z.* **1864**, 462; *J.* **1864**, 353).

$C_6H_4(CO_2H)\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$

Diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(4.4′), p.p′-Diazoaminobenzoesäure $C_{14}H_{11}O_4N_3$ = $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt eine kaltgesättigte alkoholische Lösung von 4-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 418) mit einer Lösung von nitrosen Gasen in Alkohol (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* **128**, 269; vgl. GRIESS, *Z.* **1864**, 462; *J.* **1864**, 353). — Orangegelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (WILB., B.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 4-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 340) und 4-Amino-benzoesäure (WILB., B.). Gibt bei Behandlung mit Schwefeldioxyd in Alkohol Benzoesäure-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 389) (HÜBNER, WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* **10**, 1715).

5.5′-Dimethyl-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(2.2′)-dinitril, 5.5′-Dimethyl-2.2′-dicyan-diazoaminobenzol, 2.2′-Diazoamino-p-tolunitril [1]) $C_{16}H_{13}N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 3,3 g 2-Amino-4-methyl-benzonitril (Bd. XIV, S. 485), in 100 g Wasser und 13,3 g n-Salzsäure suspendiert, bei 0° mit einer Lösung von 1,1 g Kaliumnitrit in 12 g Wasser (NIEMENTOWSKI, *B.* **26**, 50). — Gelbe Flocken. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—190°. Löslich in Alkohol, Toluol, Xylol, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Alkalilauge entsteht neben harzartigen Produkten 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (Bd. XIV, S. 485).

$CH_3\cdot C_6H_3(CN)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CN)\cdot CH_3$

3.3′-Dibrom-[4.4′-diazoamino-hydrozimtsäure] $C_{18}H_{17}O_4N_3Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitritlösung auf das Hydrochlorid der 3-Brom-4-amino-hydrozimtsäure (Bd. XIV, S. 492) in wäßrig-alkoholischer Lösung (GABRIEL, *B.* **15**, 2293). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol).

$HO_2C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3Br\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$

2.2′-Diisopropyl-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(5.5′), 3.3′-Diazoamino-cuminsäure [2]) $C_{20}H_{23}O_4N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) in eine eiskalte alkoholische Lösung von 3-Amino-cuminsäure (Bd. XIV, S. 513) (GRIESS, *A.* **117**, 62). — Gelbe Prismen und Blättchen. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. — Das Silbersalz ist ein gelber amorpher Niederschlag. Das Bariumsalz ist ein amorphes gelbes Pulver.

$(CH_3)_2HC\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot CH(CH_3)_2$

G. Triazenoderivate einer Oxy-carbonsäure.

6.6′-Dimethoxy-diazoaminobenzol-dicarbonsäure-(3.3′), 3.3′-Diazoaminoanissäure [3]) $C_{16}H_{15}O_6N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) in eine kaltgehaltene alkoholische Lösung von 3-Amino-anissäure (Bd. XIV, S. 593) (GRIESS, *A.* **117**, 45). — Gelbes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder mit Alkalien in 3-Amino-anissäure, Stickstoff und ein rotes amorphes Produkt der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_7$(?). Beim Erwärmen mit konz. Jodwasserstoff-

$CO_2H\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Cuminsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Anissäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

säure entstehen Stickstoff, 3-Amino-anissäure und 3-Jod-anissäure (Bd. X, S. 180). — $Na_2C_{16}H_{13}O_6N_3 + 1^1/_2 H_2O$. Hellgelbe sechsseitige Tafeln. — $K_2C_{16}H_{13}O_6N_3 + 2H_2O$. Goldgelbe mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Diäthylester $C_{20}H_{23}O_6N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Man behandelt 3-Amino-anissäure-äthylester (Bd. XIV, S. 594) in alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen (aus Salpetersäure und Arsenik) (GRIESS, *A.* **117**, 50). — Gelbrote Blättchen (aus heißem Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

H. Triazenoderivate der Sulfonsäuren.

Diazoaminobenzol - disulfonsäure - (2.2′) $C_{12}H_{11}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 681) und 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in wenig Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure und salzt das gebildete Natriumsalz mit Ammoniumchlorid aus (MEUNIER, *Bl.* [3] **31**, 642). — Natriumsalz. Grünlichgelbe Krystalle (aus 95%igem Alkohol durch Äther). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — Natrium-cupro-salz $(NaO_3S\cdot C_6H_4)_2N_3Cu$. *B.* Durch Einw. von Kupferpulver auf die Lösung des Natriumsalzes (M.). Rotes Pulver. Löslich in Wasser mit roter Farbe. — $Ba(O_3S\cdot C_6H_4)_2N_3H$. Schwer löslich in Wasser.

SO3H SO3H
C_6H_4·N:N·NH·C_6H_4

Diazoaminobenzol - disulfonsäure - (3.3′) $C_{12}H_{11}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin-sulfonsäure-(3) (Bd. XIV, S. 688) und 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in wenig Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure und salzt das gebildete Natriumsalz mit Ammoniumchlorid aus (MEUNIER, *Bl.* [3] 31, 642). — Natriumsalz. Hellgelbe Krystalle (aus 95%igem Alkohol durch Äther). Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(O_3S\cdot C_6H_4)_2N_3H$.

SO3H SO3H
C_6H_4·N:N·NH·C_6H_4

Diamid $C_{12}H_{13}O_4N_5S_2 = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Wird manchmal als in Wasser unlöslicher Rückstand erhalten, wenn man salpetrige Säure in eine stark abgekühlte Mischung von Anilin-sulfonsäure-(3) und wenig Salpetersäure leitet, mit absol. Alkohol fällt und aus dem Niederschlag mit heißem Wasser m-Sulfamid-benzoldiazoniumnitrat (S. 559) herauslöst; zur Reinigung erhitzt man den Rückstand mit Alkohol unter Druck oder kocht ihn mit Wasser (LIMPRICHT, HYBBENETH, *A.* **221**, 206). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 183° unter Zersetzung. Unlöslich in heißem Wasser. — Unzersetzt löslich in verdünnten Alkalien; zerfällt durch konz. Salzsäure schon in der Kälte in 3-Chlor-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 54) und 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XIV, S. 690).

N-Methyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4′), Benzol-sulfonsäure-(1)-[diazomethylanilid]-(4) $C_{13}H_{13}O_3N_3S = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Neben der isomeren 4′-Methylamino-azobenzol-sulfonsäure-(4) $HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot NH(CH_3)$ (S. **331**) beim Eintragen von p-Diazobenzolsulfonsäure (dargestellt durch Vermischen der Lösung von 77 g sulfanilsaurem Natrium in 3 l Wasser mit der Lösung von 24 g Natriumnitrit in $^3/_4$ l Wasser und mit 36 g konz. Schwefelsäure, gelöst in $^3/_4$ l Wasser) in eine abgekühlte Lösung von 40 g Methylanilin in $2^1/_2$ l Wasser und 40 g 33%iger Salzsäure; man hält die Lösung durch kontinuierlichen Zufluß von Natronlauge anhaltend neutral, fällt dann mit Kochsalz und erwärmt den abfiltrierten und mit Kochsalzlösung gewaschenen Niederschlag mit konz. Schwefelammonium; hierdurch wird das beigemengte Salz der Methylaminoazobenzolsulfonsäure zerstört (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* **20**, 927). — $NaC_{13}H_{12}O_3N_3S$. Fast farblose Blättchen (aus heißem Wasser). Wird aus der wäßr. Lösung durch Natron gefällt. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure erfolgt Zerlegung in Methylanilin, p-Phenolsulfonsäure und Stickstoff. Verdünnte Salzsäure bewirkt Umwandlung in Methylaminoazobenzolsulfonsäure.

4-Methyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4′) $C_{13}H_{13}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Das p-Toluidinsalz fällt aus beim Vermischen von 18,4 g p-Diazobenzolsulfonsäure, verteilt in 200 ccm Wasser, mit 22 g p-Toluidin, gelöst in 80 ccm Alkohol (SCHRAUBE, FRITSCH, *B.* **29**, 292). — Beim Versetzen der Salze mit Salzsäure erfolgt

Spaltung in Sulfanilsäure und p-Toluoldiazoniumchlorid. — $NaC_{13}H_{12}O_3N_3S$. Blätter. — $Ca(C_{13}H_{12}O_3N_3S)_2$. Wenig lösliche Schuppen.

4.N-Dimethyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4'), Benzol-sulfonsäure-(1)-[diazo-(methyl-p-toluidid)]-(4) $C_{14}H_{15}O_3N_3S = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Neben 6-Methylamino-3-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') (S. 354) bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 2 g Methyl-p-toluidin-hydrochlorid in 20 ccm Wasser und 1 ccm verd. Schwefelsäure mit 2,3 g p-Diazobenzolsulfonsäure + 150 g Wasser; man filtriert nach 12 Stdn. und neutralisiert das Filtrat mit Natronlauge; das ausgeschiedene Natriumsalz löst man in verd. Schwefelsäure und fällt es wieder durch Natriumacetat (Bamberger, Wulz, *B.* **24**, 2082, 2084). — $NaC_{14}H_{14}O_3N_3S$. Glimmerähnliche Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $AgC_{14}H_{14}O_3N_3S$. Nadeln.

Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(4.4') $C_{12}H_{11}O_6N_3S_2 = HO_3S\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$. *B.* Entsteht neben 4.4'-Dimethyl-diazoaminobenzol, wenn man 18,4 g p-Diazobenzolsulfonsäure in 200 ccm Wasser unter Zusatz von 8 g Natriumhydroxyd löst und die Lösung mit 12 g in 200 ccm Wasser fein verteiltem p-Toluidin versetzt (Schraube, Fritsch, *B.* **29**, 292). Man löst 40 g sulfanilsaures Natrium (Bd. XIV, S. 695) in Wasser, versetzt mit 50 ccm 25%iger Salzsäure, diazotiert nach dem Zufügen von Eis mit 7 g Natriumnitrit und gibt 50 g krystallisiertes Natriumacetat hinzu; die Lösung überläßt man sich selbst, bis sie die Temperatur 10—14° angenommen hat; alsdann fügt man eine ganz konz. Kochsalzlösung und viel Eisessig (ca. 50% der Lösung) hinzu (Vaubel, *Z. Ang.* **13**, 762; **15**, 1209). Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Sulfanilsäure und 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in wenig Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure und salzt das gebildete Natriumsalz mit Ammoniumchlorid aus (Meunier, *Bl.* [3] **31**, 642). — $Ba(O_3S\cdot C_6H_4)_2N_3H$ (Sch., Fr.; M.). Ziemlich schwer löslich in Wasser (Sch., Fr.). — Barium-cupro-salz $Ba(O_3S\cdot C_6H_4)_2N_3Cu$ (M.).

2'-Nitro-N-benzolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4), [2-Nitro-benzoldiazo]-benzolsulfonylsulfanilsäure $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 482.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (NO2 in ortho)

3'-Nitro-N-benzolsulfonyl-diazoaminobenzol-sulfonsäure-(4), [3-Nitro-benzoldiazo]-benzolsulfonylsulfanilsäure $C_{18}H_{14}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 483.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (NO2 in meta)

Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-benzolsulfonylsulfanilsäure] $C_{36}H_{28}O_{10}N_6S_4 = [-C_6H_4\cdot N:N\cdot N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot SO_3H]_2$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 517.

2.2'-Dimethyl-diazoaminobenzol-disulfonsäure-(5.5') $C_{14}H_{15}O_6N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 728) und 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in wenig Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und $^1/_2$ Mol.-Gew. Schwefelsäure und salzt das gebildete Natriumsalz mit Ammoniumchlorid aus (Meunier, *Bl.* [3] **31**, 644). — $BaC_{14}H_{13}O_6N_3S_2$.

$CH_3(HO_3S)C_6H_3\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)SO_3H$

Diamid $C_{14}H_{17}O_4N_5S_2 = H_2N\cdot O_2S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N:N\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot SO_2\cdot NH_2$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XIV, S. 729) und Alkohol (Limpricht, Paysan, *A.* **221**, 211). — Nadeln. Wird beim Kochen mit Wasser und Alkohol nicht zerlegt, zerfällt aber beim Behandeln mit verd. Salzsäure in 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XI, S. 109) und 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-amid.

8-[4-Nitro-benzoldiazoamino]-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5) $C_{16}H_{16}O_5N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 8-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5) (Bd. XIV, S. 738) und 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) in Wasser (Morgan, Micklethwait, Winfield, *Soc.* **85**, 758). — Braungelber Niederschlag.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot N_3H\cdot C_{10}H_{10}\cdot SO_3H$ (Ring mit H_2C, CH_2, H_2C-CH_2)

4-[(4-Nitro-benzoldiazo)-acetyl-amino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-acetylnaphthionsäure $C_{18}H_{14}O_6N_4S$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 491.

$O_2N\cdot$ ·N:N·N(CO·CH$_3$)· ·SO$_3$H

Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-4-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)], Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-acetylnaphthionsäure] $C_{36}H_{28}O_8N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 518.

[·N:N·N(CO·CH$_3$)· ·SO$_3$H]$_2$

4-[(3-Nitro-benzoldiazo)-benzolsulfonyl-amino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), [3-Nitro-benzoldiazo]-benzolsulfonylnaphthionsäure $C_{22}H_{16}O_7N_4S_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 483.

NO$_2$ ·N:N·N(SO$_2$·C$_6$H$_5$)· ·SO$_3$H

Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-4-benzolsulfonyl-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1)], Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-benzolsulfonylnaphthionsäure] $C_{44}H_{32}O_{10}N_6S_4$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 518.

[·N:N·N(SO$_2$·C$_6$H$_5$)· ·SO$_3$H]$_2$

5-[(4-Nitro-benzoldiazo)-acetyl-amino]-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{18}H_{14}O_6N_4S$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 491.

$O_2N\cdot$ ·N:N·N(CO·CH$_3$)· ·SO$_3$H

Diphenyl-4.4'-bis-[diazo-5-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)] $C_{36}H_{28}O_8N_6S_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 518.

[·N:N·N(CO·CH$_3$)· ·SO$_3$H]$_2$

7-Benzoldiazoamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{16}H_{13}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XIV, S. 750) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (SMITH, *Soc.* **89**, 1507). — $NaC_{16}H_{12}O_3N_3S$. Hellgelbe Krystalle (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

SO$_3$H ·N$_3$H·

7-p-Toluoldiazoamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) $C_{17}H_{15}O_3N_3S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) in Wasser und p-Toluoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (SMITH, *Soc.* **89**, 1506). — $NaC_{17}H_{14}O_3N_3S$. Gelbbraune Nadeln. F: 219° (Zers.).

SO$_3$H CH$_3$· ·N$_3$H·

J. Triazenoderivate einer Oxo-sulfonsäure.

5-[ω-Methyl-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-[ω-Methyl-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-diazomethylamid-(5), Anthrachinon-sulfonsäure-(6)-diazomethylamid-(1) $C_{15}H_{11}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903 II**, 1037. — *B.* Aus 5-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und kohlensaurem Methylamin (WACKER, *B.* **35**, 2599). — Natriumsalz. Rot. Löslich in warmem Wasser. Leicht zersetzlich.

CO ·SO$_3$H CO CH$_3$·N$_3$H

5-[ω.ω-Diäthyl-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-[ω.ω-Diäthyl-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-diazodiäthylamid-(5), Anthrachinon-sulfonsäure-(6)-diazodiäthylamid-(1) $C_{18}H_{17}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903 II**, 1037. — Aus 5-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und kohlensaurem Diäthylamin (WACKER, *B.* **35**, 2599). — $NaC_{18}H_{16}O_5N_3S$.

CO ·SO$_3$H CO (C$_2$H$_5$)$_2$N·N:N

Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 351).

5-[ω-Phenyl-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-[ω-Phenyl-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(6), 5-Benzoldiazoamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Benzoldiazoamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) $C_{20}H_{13}O_5N_3S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903 II**, 1037. — *B.* Aus 5-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Anilin in Gegenwart von Kaliumacetat (W., *B.* **35**, 2598). — $KC_{20}H_{12}O_5N_3S$. Ziegelrotes Pulver. Liefert beim Kochen mit Schwefelsäure 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 866).

CO · SO₃H / CO / $C_6H_5 \cdot N_3H$

K. Triazenoderivate der Amine.

4-Amino-diazoaminobenzol $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. *B.* Durch Verseifung von 4-Acetamino-diazoaminobenzol mit Natriumäthylat (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3491). — Braungelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser.

4-Acetamino-diazoaminobenzol $C_{14}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer ziemlich neutralen Lösung von 1-Acetamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) (S. 603) mit Anilin (NIETZKI, *B.* **17**, 345). Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Essigester und schüttelt basische Beimengungen durch 1%ige Salzsäure aus (WILLSTÄTTER, BENZ, *B.* **39**, 3490). — Orangegelbe Nadeln (aus Essigester + Petroläther). Schmilzt bei 150—152° unter Aufschäumen; leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther und Benzol, sehr wenig in Petroläther (W., B.). — Erwärmt man 4-Acetamino-diazoaminobenzol mit Anilin und salzsaurem Anilin und kocht man das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man 4-Amino-azobenzol (S. 307) (in überwiegender Menge) und 4.4'-Diamino-azobenzol (S. 334) (W., B.; vgl. N.).

4.4'-Bis-acetamino-diazoaminobenzol, p.p'-Diazoaminoacetanilid $C_{16}H_{17}O_2N_5 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man diazotiert 1 Mol.-Gew. salzsaures N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in mäßig konzentrierter Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, fügt zu der filtrierten Lösung überschüssiges Natriumacetat und dann noch 1 Mol.-Gew. salzsaures N-Acetyl-p-phenylendiamin (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **87**, 930, 931). — Gelbbraune Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 190° und 200°.

4.4'-Bis-benzamino-diazoaminobenzol $C_{26}H_{21}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Benzamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) und N-Benzoyl-p-phenylendiamin in Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, ALCOCK, *Soc.* **95**, 1326). — Orangebrauner Niederschlag. Zersetzt sich bei 186°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Wird durch kalte konz. Salzsäure unter Bildung von 1-Benzamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) gespalten.

4.4'-Bis-[benzoylmethylamino]-diazoaminobenzol $C_{28}H_{25}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man gibt die wäßr. Lösung von 1-Benzoylmethylamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) zu einer alkoh. Lösung von N-Methyl-N-benzoyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 98) und versetzt dann mit Natriumacetatlösung (MORGAN, ALCOCK, *Soc.* **95**, 1326, 1328). — Gelblich. Zersetzt sich bei 146°. Leicht löslich in Alkohol. — Wird durch konz. Salzsäure in alkoh. Lösung unter Bildung von 1-Benzoylmethylamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) gespalten.

4.4'-Bis-[benzoyläthylamino]-diazoaminobenzol $C_{30}H_{29}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Analog der des 4.4'-Bis-[benzoylmethylamino]-diazoaminobenzols (MORGAN, ALCOCK, *Soc.* **95**, 1326, 1328). — Zersetzt sich bei ca. 104°. — Wird durch Salzsäure in Eisessiglösung unter Bildung von 1-Benzoyläthylamino-benzol-diazoniumchlorid-(4) gespalten.

2-[ω.ω-Diäthyl-triazeno]-4-acetamino-toluol, 3.3-Diäthyl-[5-acetamino-2-methyl-phenyl]-triazen-(1), 4-Acetamino-toluol-diazodiäthylamid-(2) $C_{13}H_{20}ON_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 4-Acetamino-toluol-

CH_3 / $(C_2H_5)_2N \cdot N:N \cdot C_6H_3$ / $NH \cdot CO \cdot CH_3$

diazoniumbromid-(2) in eine kalte Diäthylaminlösung (WALLACH, *A*. **235**, 251). — Nadeln oder Prismen. F: 108°.

4.4'-Dinitro-5.5'-bis-methylamino-2.2'-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{16}H_{19}O_4N_7$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 5-Nitro-2-amino-4-methylamino-toluol (Bd. XIII, S. 141) durch Amylnitrit und einige Tropfen Salzsäure in Pyridinlösung (PINNOW, *J. pr.* [2] **62**, 510). — Gelbe, Krystallpyridin enthaltende Krystalle von der Zusammensetzung $3C_{16}H_{19}O_4N_7 + 2C_5H_5N$. Verwittert an der Luft. F: 267,5° (Zers.). In den meisten Mitteln, außer siedendem Pyridin und Nitrobenzol, fast unlöslich. — Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Calciumchlorid liefert (nicht näher beschriebenes) 2.5-Diamino-4-methylamino-toluol.

$O_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(NH \cdot CH_3) \cdot NO_2$

4'-Nitro-5-dimethylamino-2.4-dimethyl-diazoaminobenzol $C_{16}H_{19}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 4-Amino-6-dimethylamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 183) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von überschüssigem Natriumacetat (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc*. **91**, 368). — Gelbbrauner Niederschlag. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren. F: 135—140° (Zers.).

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3H \cdot C_6H_2(CH_3)(N(CH_3)_2) \cdot CH_3$

4'-Nitro-5-dimethylamino-2.4.N-trimethyl-diazoaminobenzol $C_{17}H_{21}O_2N_5$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 4-Methylamino-6-dimethylamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 183) und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in wäßr. Natriumacetatlösung (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc*. **91**, 369). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 108—115° (Zers.).

$O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(N(CH_3)_2) \cdot CH_3$

5-Dimethylamino-2.4.4'.N-tetramethyl-diazoaminobenzol $C_{18}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 4-Methylamino-6-dimethylamino-m-xylol und p-Toluoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc*. **91**, 370). — Gelbliche Platten (aus Petroläther + Alkohol). F: 70—71°. — Gibt beim Lösen in kalter Salzsäure 4-Methylamino-6-dimethylamino-m-xylol und p-Toluoldiazoniumchlorid.

$CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_2(CH_3)(N(CH_3)_2) \cdot CH_3$

L. Triazenoderivat eines Oxo-amins.

4.8-Bis-benzoldiazoamino-3.7-dibrom-1.5-dianilino-anthrachinon $C_{38}H_{26}O_2N_8Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Durch Erwärmen von 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (S. 680) mit Anilin auf 100°, neben 4-Amino-azobenzol (SCHOLL, KRIEGER, *B*. **37**, 4689). — Blaugrünes Pulver (aus Benzol + Ligroin). Schwer löslich in kaltem Anilin. Schmilzt bei ca. 100° und erstarrt dann wieder zu einer blauvioletten, in kaltem Anilin leicht löslichen Masse, die bei 300° noch nicht schmilzt.

(Formel: $C_6H_5 \cdot N_3H$, $NH \cdot C_6H_5$, Br, CO, CO, Br, $C_6H_5 \cdot NH$, $N_3H \cdot C_6H_5$)

M. Triazenoderivat einer Azo-Verbindung.

4-Benzolazo-diazoaminobenzol, 4-Benzoldiazoamino-azobenzol $C_{18}H_{15}N_5$ = $C_6H_5 \cdot N_3H \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B*. Aus diazotiertem 4-Amino-azobenzol und Anilin in Gegenwart von Natriumcarbonat bei 0° (VIGNON, *C. r.* **140**, 92; *Bl*. [3] **33**, 232; vgl. NIETZKI, DIESTERWEG, *B*. **21**, 2144). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 112° (V.), 119° (N., D.). — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 40—50° 2 Mol. 4-Amino-azobenzol (V.; vgl. N., D.).

XVIII. Hydroxytriazene, Oxytriazene.

(Azohydroxyamide.)

(N-Derivate von HN:N·NH·OH bezw. H_2N·N:N·OH[1].)

Für die Verbindungen R·N:N·N(OH)·R′ wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] auch die desmotrope Formel R·NH·N:N(:O)·R′ in Betracht gezogen (vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92** [1915], 62; BAMBERGER, *A.* **420** [1919], 143); danach wären die S. 742 behandelten Triazenoxyde (Azoamidoxyde) der Formel R·N(R″)·N:N(:O)·R′ als Derivate der hier behandelten Hydroxytriazene anzusehen.

A. [Oxytriazeno]-derivate der Kohlenwasserstoffe.

3-Methyl-1-phenyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-methylhydroxylamid, Phenylazohydroxymethylamid $C_7H_9ON_3$ = C_6H_5·N:N·N(OH)·CH_3. *B.* Beim Versetzen einer mit Essigsäure versetzten wäßrigen Lösung von N-Methyl-hydroxylamin (Bd. IV, S. 534) [dargestellt durch allmähliches Eintragen von 1 g Zinkstaub (von 80%) in ein Gemisch aus 1 g Nitromethan, 0,5 g Chlorammonium und 25 ccm Wasser] mit einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden Benzoldiazoniumchloridlösung bei 0° bis 5° (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2283). — Seideglänzende Nadeln (aus Petroläther). F: 69—70°. Leicht löslich in Alkohol und den anderen üblichen Lösungsmitteln außer Petroläther. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv grünblau gefärbt. Wird von Mineralsäuren beim Erwärmen in N-Methyl-hydroxylamin und Benzoldiazoniumsalz zerlegt. — $Cu(C_7H_8ON_3)_2$. Dunkelbraunrote, bronzeglänzende Nadeln, erhalten durch Vermischen der alkoh. Lösung von Benzoldiazo-methylhydroxylamid mit alkoh. Kupferacetatlösung. Bei langsamer Abscheidung entstehen diamantglänzende, fast schwarze Prismen. F: 156°. Verpufft in der Hitze.

1.3-Diphenyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-phenylhydroxylamid, Phenylazohydroxyanilid $C_{12}H_{11}ON_3$ = C_6H_5·N:N·N(OH)·C_6H_5. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin und Sauerstoff auf N-Phenyl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 2), neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **35**, 3895). Durch Zufügen der alkoh. Lösung von N-Phenyl-hydroxylamin zu einer wäßrigen, schwach salzsauren Benzoldiazoniumsalzlösung bei 0° (BAM., *B.* **29**, 104; BAM., RISING, *A.* **316**, 267, 270). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin auf 2 Mol.-Gew. Nitrosobenzol in alkoh. Lösung bei 0°, neben Phenylhydroxylamin und geringen Mengen Azobenzol (?) (BAM., BÜSDORF, *B.* **29**, 103; *A.* **420** [1919], 167; vgl. auch BAM., STIEGELMANN, *B.* **32**, 3554; BAM., *B.* **33**, 3509). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 126—127° (BAM., BÜ., *B.* **29**, 103). Zerfällt mit Säuren in Benzoldiazoniumsalz und N-Phenyl-hydroxylamin (BAM., BÜ., *B.* **29**, 103). Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe (BAM., BÜ., *B.* **29**, 103).

3-Methyl-1.3-diphenyl-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{13}H_{13}ON_3$ = C_6H_5·N(CH_3)·N:N(:O)·C_6H_5 s. S. 742.

1.3.3-Triphenyl-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{18}H_{15}ON_3$ = $(C_6H_5)_2N$·N:N(:O)·C_6H_5 s. S. 742.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{13}H_{12}ON_3Br$ = C_6H_5·N(CH_3)·N:N(:O)·C_6H_4Br s. S. 742.

3.3-Diphenyl-1-[4-brom-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{18}H_{14}ON_3Br$ = $(C_6H_5)_2N$·N:N(:O)·C_6H_4Br s. S. 742.

---

[1]) Die von BAMBERGER, HAUSER, *A.* **375** [1910], 333 als HN:N(R):N·OH aufgefaßten α-Nitroso-arylhydrazine sind entsprechend der üblichen Formulierung H_2N·N(R)·NO in Bd. XV bei den einzelnen Arylhydrazinen als Salpetrigsäurederivate eingeordnet.

3-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-methylhydroxylamid, p-Nitrophenylazohydroxymethylamid $C_7H_8O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N$: $N \cdot N(OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-hydroxylamin und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2284). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 231°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol in der Kälte, leichter beim Kochen. Löst sich in Alkalien, besonders beim Erwärmen, mit tiefroter Farbe. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelgrün gefärbt.

Methylderivat $C_8H_{10}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_3O(CH_3)_2$ [1]. *B.* Man trägt innerhalb 3—4 Stunden eine alkoholische Lösung von 1,12 g Kaliumhydroxyd in ein kochendes Gemisch aus 2 g [4-Nitro-benzoldiazo]-methylhydroxylamid, 100 ccm Alkohol und 2,88 g Methyljodid ein; man kocht noch 6 Stdn. lang (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2285). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-oxy-triazen-(1)-[β-propionsäure]-(3), β-[4-Nitro-benzol-diazohydroxylamino]-propionsäure, β-[p-Nitrophenylazohydroxyamido]-propionsäure $C_9H_{10}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von β-Nitro-propionsäure (Bd. II, S. 262) in wäßriger, Chlorammonium enthaltender Lösung mit Zinkstaub und Versetzen der so erhaltenen Lösung von β-Hydroxylamino-propionsäure unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Natriumacetat (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2287). — Braunrote glänzende Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 177—178°(?). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv dunkelgrün gefärbt.

1-Phenyl-3-o-tolyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-o-tolylhydroxylamid, Phenylazohydroxy-o-toluidid $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Versetzen der wäßrigen, schwach salzsauren Benzoldiazoniumchloridlösung mit der alkoh. Lösung von N-o-Tolyl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 13) bei 0° (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1677; B., RISING, *A.* **316**, 267, 273). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 79°; leicht löslich in Benzol und warmem Alkohol, schwer in Petroläther (B., R.). — Kupfersalz. Hell bräunlichrote Flocken (B., R.).

1-Phenyl-3-m-tolyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-m-tolylhydroxylamid, Phenylazohydroxy-m-toluidid $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus N-m-Tolyl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 14) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 267, 273). — Strohgelbe Nadeln. F: 125,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und siedendem Ligroin, leicht in Äther. — Kupfersalz. Hell bräunlichgelbe, gelatinöse Flocken.

3-Phenyl-1-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), p-Toluoldiazophenylhydroxylamid, p-Tolylazohydroxyanilid $C_{13}H_{13}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Nitrosobenzol in die alkoholische, auf —5° abgekühlte Lösung von 2 Mol.-Gew. p-Tolylhydrazin; daneben entsteht N-Phenyl-hydroxylamin (BÜSDORF, Dissert. [Basel 1896], S. 41;] BAMBERGER, BÜSDORF, *B.* **33**, 3510). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol und Petroläther). F: 130—131°.

1-Phenyl-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-p-tolylhydroxylamid, Phenylazohydroxy-p-toluidid $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Versetzen einer wäßrigen salzsäurehaltigen Benzoldiazoniumchloridlösung mit einer alkoh. Lösung von N-p-Tolyl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 15) bei 0° (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **32**, 1677; BAM., RISING, *A.* **316**, 267, 274) oder mit einer alkoholisch-salzsauren Lösung von N-p-Tolyl-hydroxylamin unter Kühlung im Kältegemisch (GEBHARD, THOMPSON, *Soc.* **95**, 771). Aus 4-Nitroso-toluol (Bd. V, S. 318) und Phenylhydrazin, neben N-p-Tolyl-hydroxylamin (BAM., BÜSDORF, *B.* **33**, 3510). — Schwach citronengelbe Nadeln. F: 124° (BAM., R.), 125,5—126°; schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leicht in Benzol, Äther, Aceton und Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 772). — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid grünlich schwarz gefärbt; beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Silberspiegel; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen grün

[1] Die von BAMBERGER, RENAULD für diese Verbindung aufgestellte Formel $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N$: $N \cdot N(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$ kann ihr zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BOESE, JONES, MAJOR, *Am. Soc.* **53**, 3530 nicht zukommen. In Betracht zu ziehen sind die Formeln $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(:O)(CH_3)_2$ (BOE., J., M.; J., Privatmitt.) und $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot N:N(:O) \cdot CH_3$. (Redaktion dieses Handbuchs).

(G., Th., *Soc.* **95**, 772). Die Lösung in Eisessig wird durch α-Naphthylamin rot, durch β-Naphthylamin gelb gefärbt (G., Th., *Soc.* **95**, 772). Einw. von Brom in Chloroform: G., Th., *Soc.* **95**, 1119. Spaltung mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 15°: G., Th., *Soc.* **95**, 1117.

1-[2-Brom-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [2-Brom-benzoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{13}H_{12}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot N{:}N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-benzoldiazoniumchlorid-(1) und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (Gebhard, Thompson, *Soc.* **95**, 771, 775). — Gelbliche Nadeln. F: 92° (Zers.); sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, außer in Alkohol und Petroläther (G., Th., *Soc.* **95**, 776). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung beim Erwärmen; Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung; α-Naphthylamin gibt in Eisessig eine fuchsinrote, β-Naphthylamin eine rötlichgelbe Färbung (G., Th., *Soc.* **95**, 776). Einw. von Brom in Chloroform: G., Th., *Soc.* **95**, 1122. Spaltung mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 15°: G., Th., *Soc.* **95**, 1117.

1-[3-Brom-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [3-Brom-benzoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{13}H_{12}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot N{:}N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Brom-benzoldiazoniumchlorid-(1) und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., Th., *Soc.* **95**, 771, 776). — Gelbliche Nadeln. F: 173° (Zers.); sehr wenig löslich in Petroläther, Eisessig, löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Äther, sehr leicht löslich in Chloroform (G., Th., *Soc.* **95**, 776). — Ammoniakalische Silbernitratlösung gibt einen gelben Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird; Eisenchlorid gibt eine grünlichschwarze Färbung; beim Erwärmen der Eisessiglösung mit α-Naphthylamin entsteht eine rosarote, mit β-Naphthylamin eine hellgelbe Färbung (G., Th., *Soc.* **95**, 776). Einw. von Brom in Chloroform: G., Th., *Soc.* **95**, 1122. Spaltung mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 15°: G., Th., *Soc.* **95**, 1117.

1-[4-Brom-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [4-Brom-benzoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{13}H_{12}ON_3Br = C_6H_4Br\cdot N{:}N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid-(1) und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., Th., *Soc.* **95**, 771, 776). — Gelbliche Nadeln. F: 162° (Zers.); sehr wenig löslich in Petroläther, Alkohol, Äther, Eisessig, löslich in Benzol, Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform (G., Th., *Soc.* **95**, 776). — Ammoniakalische Silbernitratlösung gibt einen gelben Niederschlag, der beim Erwärmen schwarz wird; Eisenchlorid gibt eine blauschwarze Färbung; mit α-Naphthylamin in Eisessig entsteht eine schwach rosa, mit β-Naphthylamin beim Erwärmen eine hellgelbe Färbung (G., Th., *Soc.* **95**, 776). Spaltung mit Chlorwasserstoff in Chloroform bei 15°: G., Th., *Soc.* **95**, 1117. Einw. von Brom in Chloroform: G., Th., *Soc.* **95**, 1122.

1-[2-Nitro-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [2-Nitro-benzoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., Th., *Soc.* **95**, 771, 774). — Goldorange Tafeln. F: 173—173,5° (Zers.); sehr wenig löslich in Äther, Petroläther, löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Eisessig, leicht in Chloroform (G., Th., *Soc.* **95**, 774). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot; Eisenchlorid gibt eine grünlichgelbe Färbung, die beim Erhitzen braun wird; beim Erhitzen mit α- oder mit β-Naphthylamin in Eisessig erfolgt Rotfärbung (G., Th., *Soc.* **95**, 774). Einw. von Brom in Chloroform: G., Th., *Soc.* **95**, 1122. Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., Th., *Soc.* **95**, 1117.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [3-Nitro-benzoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., Th., *Soc.* **95**, 771, 775). — Hellgelbe Nadeln. F: 184° (Zers.); sehr wenig löslich in kalten organischen Flüssigkeiten, löslich in warmem Eisessig, Benzol, Chloroform (G., Th., *Soc.* **95**, 775). — Ammoniakalische Silbernitratlösung gibt einen gelben Niederschlag, der sich bei längerem Erwärmen allmählich bräunt; Eisenchlorid gibt eine dunkelgrüne Färbung, die beim Erhitzen violett wird; α- und β-Naphthylamin geben beim Erwärmen in Eisessig eine rotbraune Färbung (G., Th., *Soc.* **95**, 775). Einw. von Brom in Chloroform: G., Th., *Soc.* **95**, 1122. Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., Th., *Soc.* **95**, 1117.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., Th., *Soc.* **95**, 771, 775). — Hellgelbe Nadeln. F: 188° (Zers.); sehr wenig löslich in kalten organischen Flüssigkeiten, leicht löslich in warmem Chloroform, Eisessig, Benzol (G., Th., *Soc.* **95**, 775). — Ammoniakalische Silbernitratlösung gibt einen beim Kochen beständigen scharlachroten Niederschlag; Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung, die in der Hitze braun wird (G., Th., *Soc.* **95**, 775). Einw. von Brom in Chloroform: G., Th., *Soc.* **95**, 1122. Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., Th., *Soc.* **95**, 1117.

1-o-Tolyl-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), o-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid $C_{14}H_{15}ON_3 = (CH_3)^2C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. *B.* Aus o-Toluoldiazoniumchlorid und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., TH., *Soc.* **95**, 771, 772). — Gelbliche Prismen. F: 103,5° (Zers.); schwer löslich in kaltem Methylalkohol, Petroläther, löslich in Alkohol, Essigester, leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (G., TH., *Soc.* **95**, 772). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün; ammoniakalische Silbernitratlösung gibt einen gelben Niederschlag, der beim Erwärmen unter Bildung eines Spiegels schwarz wird; Eisenchlorid gibt eine blauschwarze Färbung, die beim Erwärmen grünlich wird; mit α-Naphthylamin in Eisessig entsteht eine gelbe Färbung, die beim Erwärmen rotbraun wird, β-Naphthylamin ruft eine langsam sich entwickelnde Rotfärbung hervor (G., TH., *Soc.* **95**, 772). Liefert mit Brom in Chloroform [x-Brom-o-toluoldiazo]-p-tolylhydroxylamid (s. u.), 4-Nitroso-toluol und x-Brom-o-toluoldiazoniumsalz (G., TH., *Soc.* **95**, 1119). Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., TH., *Soc.* **95**, 1117.

1-[x-Brom-o-tolyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [x-Brom-o-toluoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{14}H_{14}ON_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid (s. o.) und 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 1119). — Gelbliche Nadeln. F: 120,5°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

1-m-Tolyl-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), m-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid $C_{14}H_{15}ON_3 = (CH_3)^3C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4(CH_3)^4$. *B.* Aus m-Toluoldiazoniumchlorid und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., TH., *Soc.* **95**, 771, 772). — Gelbe Prismen. F: 136,5° (Zers.); schwer löslich in Alkohol, Petroläther, löslich in Äther, Benzol, Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 772). — Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braun; reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung; mit Eisenchlorid entsteht eine blauschwarze Färbung, mit α-Naphthylamin in Eisessig eine fuchsinrote, mit β-Naphthylamin eine gelbe Färbung (G., TH., *Soc.* **95**, 773). Liefert mit Brom in Chloroform [x-Brom-m-toluoldiazo]-p-tolylhydroxylamid und x-Brom-m-toluoldiazoniumsalz (G., TH., *Soc.* **95**, 1120). Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., TH., *Soc.* **95**, 1117.

1-[x-Brom-m-tolyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), [x-Brom-m-toluoldiazo]-p-tolylhydroxylamid $C_{14}H_{14}ON_3Br = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid (s. o.) und Brom in Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 1120). — Gelbe Nadeln. F: 155°. Sehr wenig löslich in Petroläther, Alkohol, löslich in Benzol, Äther, Aceton, sehr leicht löslich in Chloroform.

1.3-Di-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), p-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und N-p-Tolylhydroxylamin in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (G., TH., *Soc.* **95**, 771, 773). — Kanariengelbe Prismen. F: 130,5° (Zers.); schwer löslich in Petroläther, Alkohol, Eisessig, Äther, löslich in Aceton und Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 773). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung; Eisenchlorid gibt eine grünlich blauschwarze Färbung; mit α-Naphthylamin in Eisessig entsteht eine fuchsinrote, mit β-Naphthylamin eine gelbe Färbung (G., TH., *Soc.* **95**, 773). Mit Brom in Chloroform entstehen x-Brom-[p-toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid] (s. u.), 4-Nitroso-toluol und p-Toluoldiazoniumsalz (G., TH., *Soc.* **95**, 1120). Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., TH., *Soc.* **95**, 1117.

1 oder 3-p-Tolyl-3 oder 1-[x-brom-p-tolyl]-3-oxy-triazen-(1), x-Brom-[p-toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid] $C_{14}H_{14}ON_3Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$ oder $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazo-p-tolylhydroxylamid und Brom in Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 1120). — Hellgelbe Nadeln. F: 102°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten außer Alkohol und Petroläther.

1-Phenyl-3-benzyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-benzylhydroxylamid, Phenylazohydroxybenzylamid $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzylhydroxylamin (Bd. XV, S. 17) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2280, 2286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv indigoblau gefärbt. — $Cu(C_{13}H_{12}ON_3)_2$. Bräunlichfleischfarbener Niederschlag; Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in kaltem.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-benzyl-3-oxy-triazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-benzylhydroxylamid, p-Nitrophenylazohydroxybenzylamid $C_{13}H_{12}O_3N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzyl-hydroxylamin und 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2280, 2285). — Goldgelbe

bronzeglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 181—182°. Schwer löslich in Äther. $FeCl_3$ bewirkt eine intensiv dunkelgrüne Färbung.

1-p-Tolyl-3-benzyl-3-oxy-triazen-(1), p-Toluoldiazo-benzylhydroxylamid, p-Tolylazohydroxybenzylamid $C_{14}H_{15}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Benzyl-hydroxylamin und p-Toluoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **30**, 2280, 2286). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung intensiv blau. — Kupfersalz. Dunkelrotbraune Nadeln. F: 153°; verpufft bei stärkerem Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, mäßig leicht in heißem Alkohol.

1-Phenyl-3-[2.3-dimethyl-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[2.3-dimethyl-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[2.3-dimethyl-anilid] $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 3-Hydroxylamino-o-xylol (Bd. XV, S. 28) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (BAMBERGER, RISING, *A.* **316**, 267, 276). — Hellgelbe Nadeln. F: 105—105,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und warmem Alkohol, schwer in Petroläther. — Kupfersalz. Hellfleischfarbiger Niederschlag.

1-Phenyl-3-[3.4-dimethyl-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[3.4-dimethyl-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[3.4-dimethyl-anilid] $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Hydroxylamino-o-xylol (Bd. XV, S. 29) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (B., RI., *A.* **316**, 267, 276). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 140—141°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe voluminöse Flocken.

1-Phenyl-3-[2.6-dimethyl-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[2.6-dimethyl-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[2.6-dimethyl-anilid] $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Hydroxylamino-m-xylol (Bd. XV, S. 29) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (B., RI., *A.* **316**, 267, 275). — Hellpomeranzengelbe Täfelchen (aus langsam erkaltendem Alkohol); fast weißes Krystallpulver (aus schnell erkaltendem Aceton). F: 113°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in warmem Alkohol, schwer in Petroläther. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe pulverige Fällung.

1-Phenyl-3-[2.4-dimethyl-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[2.4-dimethyl-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[2.4-dimethyl-anilid] $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Hydroxylamino-m-xylol (Bd. XV, S. 29) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (B., RI., *A.* **316**, 267, 275). — Hellcitronengelbe Nadeln. F: 82,5—83°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und warmem Alkohol, schwer in kaltem Petroläther. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe voluminöse Flocken.

1-Phenyl-3-[2.5-dimethyl-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[2.5-dimethyl-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[2.5-dimethyl-anilid] $C_{14}H_{15}ON_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Hydroxylamino-p-xylol (Bd. XV, S. 30) und Benzoldiazoniumchlorid in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (B., RI., *A.* **316**, 267, 274). — Hellgelbe Nadeln. F: 111,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin. — Kupfersalz. Hellbräunlichgelbe Nadeln.

B. [Oxytriazeno]-derivat einer Oxo-Verbindung.

1-[ω-Oxy-triazeno]-anthrachinon, 1 oder 3-[Anthrachinonyl-(1)]-3 oder 1-oxy-triazen-(1), Anthrachinon-diazohydroxylamid-(1) $C_{14}H_9O_3N_3$, Formel I bezw. II. *B.*

I. (Anthrachinon mit CO, CO; Substituent N:N·NH·OH)   II. (Anthrachinon mit CO, CO; Substituent NH·N:N·OH)

Man gibt zu einer Suspension von salzsaurem 1-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 177) in verd. Salzsäure Nitritlösung, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wird, filtriert, versetzt die Diazoniumsalzlösung mit einer Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und mit überschüssigem Natriumacetat und salzt aus oder neutralisiert mit Soda unter Kühlung (WACKER, *B.* **35**, 3923). — Braunrot. Löslich in Natronlauge mit violetter Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Stickstoffentwicklung 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (Bd. XIV, S. 268).

C. [Oxytriazeno]-derivate einer Oxy-oxo-Verbindung.

3-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl]-1-[2-nitro-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Oxim des 4-[2-Nitro-benzoldiazohydroxylamino]-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) $C_{14}H_{17}O_5N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot HC<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CH\\CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen der eisgekühlten wäßr. Lösung des Oxims des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-3-ons-(6) (Bd. XV, S. 51) mit der Lösung von 2-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **40**, 2243). — Hellorangegelbe Tafeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 196,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol und Ligroin, schwer in kaltem Alkohol, Chloroform und heißem Ligroin, ziemlich leicht in Äther und heißem Benzol, leicht in heißem Chloroform, sehr leicht in heißem Alkohol und Aceton. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit bordeauxroter Farbe; fast unlöslich in kalter, besser löslich in heißer Sodalösung mit hellroter Farbe; fast unlöslich in Ammoniak. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün, mit Kupferacetat tief braunrot.

3-[2-Oxy-5-oximino-2.4-dimethyl-cyclohexen-(3)-yl]-1-[4-nitro-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Oxim des 4-[4-Nitro-benzoldiazohydroxylamino]-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) $C_{14}H_{17}O_5N_5$ = $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot HC<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CH\\CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Bd. XV, S. 51) und 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) in eisgekühlter wäßriger Lösung (BAMBERGER, RUDOLF, *B.* **40**, 2244). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 220,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, Äther und heißem Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol und heißem Chloroform, leicht in kaltem Aceton und heißem Alkohol, sehr leicht in heißem Aceton. Tiefrot löslich in verd. Natronlauge, weniger löslich in Ammoniak, fast unlöslich in Sodalösung. Die alkoh. Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelgrün. — Das Kupfersalz bildet hellbraune Flocken.

D. [Oxytriazeno]-derivate einer Carbonsäure.

1-[2-Carbäthoxy-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoesäureäthylester-[diazo-p-tolylhydroxylamid]-(2) $C_{16}H_{17}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem Anthranilsäureäthylester und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure bei —5° (GEBHARD, THOMPSON, *Soc.* **95**, 771, 773). — Gelbliche Prismen. F: 122,5° (Zers.); schwer löslich in Petroläther, Alkohol, löslich in Äther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton (G., TH., *Soc.* **95**, 773). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb; ammoniakalische Silbernitratlösung wird selbst beim Kochen nur in geringem Grade reduziert; Eisenchlorid gibt eine grünlichblaue Färbung; mit α-Naphthylamin in Eisessig entsteht eine rosa, mit β-Naphthylamin eine rote Färbung (G., TH., *Soc.* **95**, 773). Mit Brom in Chloroform entsteht das Bromderivat $C_{16}H_{16}O_3N_3Br$ (s. u.) (G., TH., *Soc.* **95**, 1121). Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., TH., *Soc.* **95**, 1117.

Bromderivat $C_{16}H_{16}O_3N_3Br = (C_2H_5\cdot O_2C)(CH_3)C_{12}H_8ON_3Br$. *B.* Aus Benzoesäureäthylester-[diazo-p-tolylhydroxylamid]-(2) und Brom in Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 1121). — Gelbliche Nadeln. F: 148°. Sehr wenig löslich in Petroläther, Alkohol, Eisessig, sehr leicht in Benzol und Chloroform.

1-[3-Carbäthoxy-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoesäureäthylester-[diazo-p-tolylhydroxylamid]-(3) $C_{16}H_{17}O_3N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

B. Aus diazotiertem 3-Amino-benzoesäure-äthylester und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure bei —5° (G., TH., *Soc.* **95**, 771, 774). — Gelbliche Prismen. F: 149—150° (Zers.); schwer löslich in organischen Flüssigkeiten außer Chloroform (G., TH., *Soc.* **95**, 774). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte; gibt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; gibt in Eisessig mit α-Naphthylamin eine rosa, mit β-Naphthylamin eine gelbe Färbung (G., TH., *Soc.* **95**, 774). Wird durch Brom in Chloroform zu 4-Nitroso-toluol und Benzoesäureäthylester-diazoniumsalz-(3) übergeführt (G., TH., *Soc.* **95**, 1121). Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., TH., *Soc.* **95**, 1117.

1-[4-Carbäthoxy-phenyl]-3-p-tolyl-3-oxy-triazen-(1), Benzoesäureäthylester-[diazo-p-tolylhydroxylamid]-(4) $C_{16}H_{17}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus diazotiertem 4-Amino-benzoesäure-äthylester in wäßr. Lösung und N-p-Tolyl-hydroxylamin in alkoh. Salzsäure bei —5° (G., TH., *Soc.* **95**, 771, 774). — Kanariengelbe Nadeln. F: 144—145° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester (G., TH., *Soc.* **95**, 774). — Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung auch beim Kochen nur wenig; gibt mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag; gibt in Eisessig mit α-Naphthylamin eine rosa, mit β-Naphthylamin eine gelbe Färbung (G., TH., *Soc.* **95**, 774). Einw. von Brom in Chloroform: G., TH., *Soc.* **95**, 1122. Spaltung mit Chlorwasserstoff in Eisessig bei 15°: G., TH., *Soc.* **95**, 1117.

E. [Oxytriazeno]-derivat einer Oxo-sulfonsäure.

5-[ω-Oxy-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-[ω-Oxy-triazeno]-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Anthrachinon-sulfonsäure-(2)-diazohydroxylamid-(5) Anthrachinon-sulfonsäure-(6)-diazohydroxylamid-(1) $C_{14}H_9O_6N_3S$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *C.* **1903** II, 1037. — *B.* Aus 5-Diazo-

I. CO, CO, $\cdot SO_3H$, $HO \cdot NH \cdot N:N$ — II. CO, CO, $\cdot SO_3H$, $HO \cdot N:N \cdot NH$

anthrachinon-sulfonsäure-(2) (S. 600) in wäßr. Suspension, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (WACKER, *B.* **35**, 2595, 2600). — $NaC_{14}H_8O_6N_3S$. Gelbbraune Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich schon bei gelinder Wärme. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis 70° entsteht 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (Bd. XIV, S. 871).

F. [Oxytriazeno]-derivate eines Amins.

1-Phenyl-3-[4-amino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[4-amino-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[p-amino-anilid] $C_{12}H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ [1]. *B.* Entsteht, neben p-Phenylendiamin, beim Versetzen einer verdünnten alkoholischen Lösung von 3 g 4-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) mit 5 g salzsaurem Phenylhydrazin (O. FISCHER, HEPP, *B.* **21**, 685; O. F., WACKER, *B.* **21**, 2609). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 125°; explodiert bei raschem Erhitzen; fast unlöslich in Wasser und Alkalien (O. F., H.). — Zerfällt bei gelindem Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in 4-Nitroso-anilin, Stickstoff und Benzol (O. F., W.).

1-Phenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[4-dimethylamino-phenylhydroxylamid], Phenylazohydroxy-[p-dimethylamino-anilid] $C_{14}H_{16}ON_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ [1]. *B.* Durch Vermischen einer wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) mit 2 Mol.-Gew. essigsaurem Phenylhydrazin unter Kühlung (O. FISCHER, WACKER, *B.* **21**, 2610). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei 103° unter Zersetzung [2])

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 62 und von BAMBERGER, *A.* **420**, 139.

[2]) Der Schmelzpunkt variiert stark mit der Art des Erhitzens (BAMBERGER, *A.* **420** [1919], 148).

(O. F., W., *B.* **21**, 2610). — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in 4-Nitroso-dimethylanilin, Stickstoff und Benzol (O. F., W., *B.* **21**, 2611). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 100° erfolgt Zerlegung in Phenol, 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72), 4-Nitrosodimethylanilin und Stickstoff (O. F., W., *B.* **22**, 623). Beim Erwärmen mit Chloroform erfolgt explosionsartige Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoff (O. F., *J. pr.* [2] **92** [1915], 65; vgl. O. F., W., *B.* **21**, 2611).

1-Phenyl-3-[4-anilino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[4-anilino-phenylhydroxylamid] $C_{18}H_{16}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$ [1]. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von 4-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 207) in verd. Salzsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin (O. Fischer, Wacker, *B.* **21**, 2614). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung gegen 112°. — Zerfällt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure in 4-Nitroso-diphenylamin, Stickstoff und Benzol.

1-Phenyl-3-[4-p-toluidino-phenyl]-3-oxy-triazen-(1), Benzoldiazo-[4-p-toluidino-phenylhydroxylamid] $C_{19}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(OH)\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer schwach angesäuerten alkoholischen Lösung von 4'-Nitroso-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 913) mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin (Reichold, *A.* **255**, 165). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. — Beim Kochen mit alkoh. Salzsäure entstehen unter Stickstoffentwicklung 4'-Nitroso-4-methyl-diphenylamin und Benzol.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-amino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{13}H_{14}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot NH_2$ s. S. 742.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{15}H_{18}ON_4 = C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot N:N(:O)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$ s. S. 742.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. Fischer, *J. pr.* [2] **92**, 62 und von Bamberger, *A.* **420**, 139.

XIX. Triazenoxyde.

(Azoamidoxyde.)

(Derivate von $H_2N \cdot N:NH:O$.)

Über Beziehungen zur Klasse der Hydroxytriazene s. S. 734.

Die von BAMBERGER, STIEGELMANN, *B.* **32**, 3557; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92** [1915], 63 für die Triazenoxyde (Azoamidoxyde) $R \cdot N(R'') \cdot N:N(:O) \cdot R'$ noch in Betracht gezogene Formel: $R \cdot N(R'') \cdot N \overset{O}{\frown} N \cdot R'$ ist nach den Untersuchungen von ANGELI, *G.* **46** II [1916], 67 über die Konstitution der Azoxyverbindungen (S. 620) wenig wahrscheinlich geworden (vgl. BAMBERGER, *Helv. chim. Acta* **14** [1931], 244 Anm. 3).

3-Methyl-1.3-diphenyl-triazen-(1)-oxyd-(1), Phenylazomethylanilidoxyd $C_{13}H_{13}ON_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintröpfeln von 8 g α-Methyl-phenyl-hydrazin (Bd. XV, S. 117) in die auf 0° abgekühlte Lösung von 7 g Nitrosobenzol in 80 ccm Alkohol (STIEGELMANN, Dissert. [Zürich 1896], S. 112; BAMBERGER, STIEGELMANN, *B.* **32**, 3558). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 72°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdampf langsam flüchtig. — Liefert bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub + Eisessig Benzoldiazo-methylanilid $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (S. 690), das sofort weiter reduziert wird unter Bildung von Anilin, Methylanilin und Ammoniak. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Die eisessigsaure Lösung gibt mit α-Naphthylamin erst auf Zusatz von Zinkstaub Rotfärbung.

1.3.3-Triphenyl-triazen-(1)-oxyd-(1), Phenylazodiphenylamidoxyd $C_{18}H_{15}ON_3 = (C_6H_5)_2N \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Nitrosobenzol und N.N-Diphenyl-hydrazin (Bd. XV, S. 122) in Alkohol bei 0° (STIEGELMANN, Dissert. [Zürich 1896], S. 119; BAMBERGER, ST., *B.* **32**, 3559). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 128,5—129°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, siedendem Alkohol und Ligroin.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-brom-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1), p-Bromphenylazo-methylanilidoxyd $C_{13}H_{12}ON_3Br = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 4-Brom-1-nitroso-benzol (Bd. V, S. 232) und α-Methyl-phenylhydrazin in Alkohol bei 0° (STIEGELMANN, Dissert. [Zürich 1896], S. 121; BAMBERGER, ST., *B.* **32**, 3559). — Messinggelbe Blättchen. F: 77—78°. Leicht löslich in organischen Mitteln, außer in kaltem Petroläther.

3.3-Diphenyl-1-[4-brom-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1), p-Bromphenylazo-diphenylamidoxyd $C_{18}H_{14}ON_3Br = (C_6H_5)_2N \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 4-Brom-1-nitroso-benzol und 1 Mol.-Gew. N.N-Diphenyl-hydrazin in Alkohol bei 0° (STIEGELMANN, Dissert. [Zürich 1896], S. 126; BAMBERGER, ST., *B.* **32**, 3560). — Goldgelbe Nadeln. F: 119—120°. Leicht löslich in Chloroform; in Alkohol, Eisessig und Ligroin erst beim Erwärmen leicht löslich. — Bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit Zinkstaub + Eisessig wurden erhalten: 4.4'-Dibrom-azobenzol, 4.4'-Dibrom-hydrazobenzol, 4.4'-Dibrom-azoxybenzol, N'-Acetyl-N.N-diphenyl-hydrazin, Diphenylamin, 4-Brom-anilin und Ammoniak.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-amino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{13}H_{14}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ [1]). *B.* Man versetzt eine gut abgekühlte wäßrige Lösung von salzsaurem 4-Nitroso-anilin (Bd. VII, S. 625) mit essigsaurem α-Methyl-phenylhydrazin, bis die Lösung hellgelb wird (O. FISCHER, WACKER, *B.* **22**, 624). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 151°. Verpufft bei höherer Temperatur. Wird durch Mineralsäuren und siedenden Eisessig zersetzt.

3-Methyl-3-phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-triazen-(1)-oxyd-(1) $C_{15}H_{18}ON_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N(:O) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ [1]). *B.* Aus salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) und essigsaurem α-Methyl-phenylhydrazin (O. FISCHER, WACKER, *B.* **22**, 624). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 141°. Zersetzt sich stürmisch bei höherer Temperatur.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von O. FISCHER, *J. pr.* [2] **92**, 62 und von BAMBERGER, *A.* **420**, 139.

XX. Tetrazane.

(Derivate von $H_2N \cdot NH \cdot NH \cdot NH_2$.)

2.3-Diphenyl-1.4-dibenzal-tetrazan, Dibenzaldiphenylhydrotetrazon $C_{26}H_{22}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben Nα.Nβ′-Diphenyl-Nβ-benzal-benzhydrazidin („Dehydrobenzal-phenylhydrazon") (Bd. XV, S. 259) beim Erwärmen von Benzal-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 134) mit gelbem Quecksilberoxyd in Chloroform (MINUNNI, *G.* **22** II, 228; MI., RAP, *G.* **26** I, 442, 446). Entsteht neben α-Benzilosazon (Bd. XV, S. 173) bei der Einw. von Jod auf Benzal-phenylhydrazin in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat (INGLE, MANN, *Soc.* **67**, 610). Bei Einw. von Jod auf Benzal-phenylhydrazin in Pyridin und Alkohol auf dem Wasserbade neben Nα.Nβ′-Diphenyl-Nβ-benzal-benzhydrazidin und dem Hydrojodid der Base nebenstehender Formel (Syst. No. 3812) (ORTOLEVA, *G.* **33** II, 53; **36** I, 473; **37** II, 72; *R. A. L.* [5] **16** I, 875). Beim Erwärmen von Benzal-phenylhydrazin mit Amylnitrit in Äther auf dem Wasserbade (v. PECHMANN, *B.* **26**, 1046; MI., R., *G.* **26** I, 447; vgl. BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 59, 66 Anm.), neben Nα.Nβ′-Diphenyl-Nβ-benzal-benzhydrazidin (MI., R., *G.* **26** I, 447). Entsteht neben anderen Produkten auch bei der Einw. von Amylnitrit auf Benzal-phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (BA., PEM., *B.* **36**, 66, 84). Aus Benzaldehyd und N-Nitroso-N-phenyl-hydrazin (Bd. XV, S. 416) (v. PECH.). Man suspendiert 8 g Nα.Nβ′-Diphenyl-Nβ-benzal-benzhydrazidin in 200 ccm Chloroform, versetzt mit 20 ccm Eisessig, fügt 2 g Natriumnitrit, gelöst in möglichst wenig Wasser, hinzu, schüttelt eine Stunde lang und läßt drei Tage in geschlossenem Gefäß stehen (MI., R., *G.* **27** II, 257). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). Wahrscheinlich triklin (DEECKE, *A.* **305**, 174). Schmilzt, in ein auf 180° erhitztes Bad gebracht, bei 187—187,5° unter vorheriger Sinterung und Bräunung (BA., PEM., *B.* **36**, 84). F: 186° (INGLE, MANN, *Soc.* **67**, 607), 190° (v. PECH.), 190—191° (korr.) (BILTZ, *A.* **305**, 175). Schwer löslich in heißem Benzol, Chloroform, Eisessig, Amylalkohol (v. PECH.), unlöslich in Alkohol und Äther (MI., R., *G.* **26** I, 448). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe (v. PECH.; I., MANN), die nach einigen Minuten in Rot übergeht (BI.); auf Zusatz von etwas Wasser wird die blaue Lösung orangefarben (BI.). — Diphenyl-dibenzal-tetrazan geht beim langsamen Erhitzen in Nα.Nβ′-Diphenyl-Nβ-benzal-benzhydrazidin über (MI., R., *G.* **26** I, 442). Spaltet beim Kochen mit Salzsäure keinen Benzaldehyd ab (MI., R., *G.* **26** I, 448). Gibt in Benzol beim Erwärmen mit alkoh. Kali β-Benzilosazon (Bd. XV, S. 174) (I., MANN). Wird beim Aufkochen mit Phenylhydrazin zu Benzal-phenylhydrazin reduziert (v. PECH.; I., MANN). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid vollständig; ein Acetylderivat wird hierbei nicht gebildet [Unterschied vom Nα.Nβ′-Diphenyl-Nβ-benzal-benzhydrazidin] (MI., *G.* **27** II, 258). Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf 90° entsteht zunächst β-Benzilosazon (Bd. XV, S. 174); erwärmt man mit größeren Mengen Benzoylchlorid, so entsteht bei 90—95° eine Verbindung $C_{42}H_{34}O_4N_4$ [Nadeln (aus Benzol); F: 165—168°], bei 95—97° eine Verbindung $C_{28}H_{20}O_3N_2$ (F: 183—187°) (MI., *G.* **27** II, 286, 290) und bei 105—108° die Verbindung $(C_{14}H_{10}N)_x$ (Bd. XV, S. 174) (MI., RAP, *G.* **26** I, 452; MI., *G.* **27** II, 290).

Formel (nebenstehend): Ring mit N, N–C₆H₅ und C·C₆H₅, N

2.3-Diphenyl-1.4-bis-[3-nitro-benzal]-tetrazan, Bis-[3-nitro-benzal]-diphenyl-hydrotetrazon $C_{26}H_{20}O_4N_6 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Entsteht beim Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 137) in Äther mit Amylnitrit, neben Nα.Nβ′-Diphenyl-Nβ-[3-nitro-benzal]-3-nitro-benzhydrazidin (Bd. XV, S. 260) und anderen Produkten (MINUNNI, *G.* **27** II, 222; **34** II, 277; BAMBERGER, PEMSEL, *B.* **36**, 93; **41**, 4246). Entsteht auch beim Zersetzen von α-Nitroso-β-[3-nitro-benzal]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 417) (vgl. BUSCH, KUNDER, *B.* **49** [1916], 317) durch siedenden Äther (BA., P., *B.* **36**, 93, 98). — Citronengelbe Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt unter Benutzung eines auf 150° vorgewärmten Bades bei 166° (korr.) unter Aufschäumen, der Schmelzpunkt variiert etwas je nach der Erhitzungsart (BA., P., *B.* **36**, 94). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol (M., *G.* **27** II, 223; BA., P., *B.* **36**, 94), Äther und Ligroin (BA., P., *B.* **36**, 94). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure intensiv blau (M., *G.* **27** II, 223; BA., P., *B.* **36**, 95). — Wandelt sich beim Erhitzen auf 154° in eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 244—245° (S. 744) um (M., *G.* **27** II, 224).

Verbindung $C_{26}H_{20}O_4N_6$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-1.4-bis-[3-nitro-benzal]-tetrazan (S. 743) auf 154° (MINUNNI, *G.* **27** II, 224). — Gelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 244—245° unter Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in siedendem Benzol. Mit konz. Schwefelsäure entsteht keine Färbung.

2.3 - Diphenyl - 1.4 - dicuminal - tetrazan, Dicuminaldiphenylhydrotetrazon $C_{32}H_{34}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$. *B.* Neben Nα.Nβ'-Diphenyl-Nβ-cuminal-cuminsäurehydrazidin („Dehydrocuminalphenylhydrazon") (Bd. XV, S. 263) aus Cuminal-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 142) durch Oxydation mit Amylnitrit in absol. Äther (MINUNNI, *G.* **27** II, 229, 261). — Kanariengelbe Nadeln (aus Benzol). Der Schmelzpunkt wurde gefunden bei 156—156,5°, 157° und 159,5—160°; das Schmelzen erfolgt unter schwacher Gasentwicklung. Unlöslich in Äther, fast unlöslich in kaltem Eisessig und Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol und Chloroform. Gibt mit konz. Schwefelsäure Blaufärbung. Geht beim Schmelzen in eine isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 215—219° (s. u.) über.

Verbindung $C_{32}H_{34}N_4$ vom Schmelzpunkt 215—219°. *B.* Aus 2.3-Diphenyl-1.4-dicuminal-tetrazan (s. o.) durch Schmelzen (M., *G.* **27** II, 231, 262). — Weiße Nadeln (aus Benzol-Alkohol), die an der Luft rasch gelb werden. F: 215—219°. Sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, löslich in siedendem Benzol, sehr leicht in Chloroform. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotbraune Färbung.

2.3-Diphenyl-1.4-dianisal-tetrazan, Dianisaldiphenylhydrotetrazon $C_{28}H_{26}O_2N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Entsteht neben Nα.Nβ'-Diphenyl-Nβ-anisal-anishydrazidin („Dehydroanisalphenylhydrazon") (Bd. XV, S. 326) beim Kochen von Anisaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 192) in trocknem Äther durch Amylnitrit; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das 2.3-Diphenyl-1.4-dianisal-tetrazan aus (MINUNNI, *G.* **27** II, 226, 261). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 152° und geht dabei in Nα.Nβ'-Diphenyl-Nβ-anisal-anishydrazidin über. Unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in Chloroform und Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung.

2.3 - Diphenyl - 1.4 - bis - [β - carboxy - propyliden] - tetrazan, Diphenyltetrazan-Derivat der Succinaldehydsäure $C_{20}H_{22}O_4N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \end{array}$ oder $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot NH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \\ C_6H_5\cdot N\cdot NH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O \end{array}$. *B.* Man erwärmt das Phenylhydrazon des Succinaldehydsäure-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 345) in Alkohol mit rotem Quecksilberoxyd auf dem Wasserbad unter Rückfluß und behandelt das dabei erhaltene Diphenyltetrazan-Derivat des Succinaldehydsäurephenylhydrazids (s. u.) mit konz. Salzsäure in der Kälte (FICHTER, GUGGENHEIM, *J. pr.* [2] **76**, 548, 550). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 160°. Schwer löslich in Äther, leichter löslich in Alkohol, Wasser, Benzol.

Diphenyltetrazan-Derivat des Succinaldehydsäurephenylhydrazids $C_{32}H_{34}O_2N_8 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Gelbbraune bis rotbraune Krystalle (aus Methylalkohol). F: 122°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die nach einiger Zeit in Blau und schließlich in Violett umschlägt (F., G., *J. pr.* [2] **76**, 548). — Liefert mit kalter konzentrierter Salzsäure das Diphenyltetrazan-Derivat der Succinaldehydsäure (s. o.)(F., G.). Geht beim Erwärmen mit Phenylhydrazin wieder in das Phenylhydrazon des Succinaldehydsäure-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 345) über (F., G.).

Diphenyltetrazan - Derivat des Lävulinsäurephenylhydrazids $C_{34}H_{38}O_2N_8 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot N\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot N\cdot N:C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. FICHTER, GUGGENHEIM, (*J. pr.* [2] **76**, 547). — *B.* Beim Kochen des Phenylhydrazons des Lävulinsäure-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 346) mit gelbem Quecksilberoxyd und Alkohol (VOLHARD, *A.* **267**, 108). — Orangegelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 142—142,5°; kaum löslich in Petroläther, etwas mehr in Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren (V.). — Gibt beim Kochen mit rauchender Salzsäure 2-Methyl-indol-essigsäure-(3) (Syst. No. 3254) neben Benzol, Chlorbenzol, Anilin, Ammoniak und Stickstoff (V.).

Di - p - tolyl - tetrazan - Derivat des Succinaldehydsäure - p - tolylhydrazids $C_{36}H_{42}O_2N_8 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ | \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot N\cdot N:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus dem p-Tolylhydrazon des Succinaldehydsäure-p-tolylhydrazids (Bd. XV, S. 524) beim Durchsaugen eines Luftstroms (FICHTER, GUGGENHEIM, *J. pr.* [2] **76**, 551). — Gelbe Nadeln. F: 153°.

2.3-Dibenzyl-1.4-dibenzal-tetrazan, Dibenzaldibenzylhydrotetrazon $C_{28}H_{26}N_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. CURTIUS, *J. pr.* [2] **62**, 89. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (CURTIUS, QUEDENFELD, *J. pr.* [2] **58**, 384). — *B.* Bei gelindem Erwärmen der alkoholischen oder benzolischen Lösung von Benzal-benzylhydrazin (Bd. XV, S. 534) mit gelbem Quecksilberoxyd (C., Q., *B.* **28**, 2346; *J. pr.* [2] **58**, 383). — Prismen (aus Alkohol). F: 152°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (C., Q.). Verpufft beim Erhitzen im Glühröhrchen (C., Q., *J. pr.* [2] **58**, 384). Zerfällt beim Kochen mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure in Benzaldazin (Bd. VII, S. 225) und salzsaures Benzal-benzylhydrazin (C., Q.; vgl. C., *J. pr.* [2] **62**, 87).

2.3-Di-p-tolubenzyl-1.4-bis-[4-methyl-benzal]-tetrazan, Bis-[4-methyl-benzal]-bis-[4-methyl-benzyl]-hydrotetrazon $C_{32}H_{34}N_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \\ | \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (CURTIUS, PROPFE, *J. pr.* [2] **62**, 105). — *B.* Beim Kochen von p-Toluylaldehyd-p-tolubenzylhydrazon (Bd. XV, S. 554) in Alkohol mit gelbem Quecksilberoxyd (C., P.). — Nadeln. F: 163°.

Bis - [2.4 - dimethyl - benzyl] - bis - [2.4 - dimethyl - benzal] - tetrazan $C_{36}H_{42}N_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzo bestimmt (CURTIUS, HAAGER, *J. pr.* [2] **62**, 118). — *B.* Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-benzaldehyd-[2.4-dimethyl-benzylhydrazon] (Bd. XV, S. 558) in Alkohol mit gelbem Quecksilberoxyd (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 118). Neben dem Azin des 2.4-Dimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 311) beim Kochen von N.N′-Bis-[2.4-dimethyl-benzyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 558) in Alkohol mit gelbem Quecksilberoxyd (C., H., *J. pr.* [2] **62**, 120). — Schwach gelbe Körner (aus Alkohol). Schmilzt bei 137—138° unter Gasentwicklung. — Zeigt die BÜLOWsche Reaktion. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure das Azin des 2.4-Dimethyl-benzaldehyds.

XXI. Tetrazene.

(Derivate von $NH:N\cdot NH\cdot NH_2$ und $H_2N\cdot N:N\cdot NH_2$.)

Die Derivate des Tetrazens-(1) vom Typus $R\cdot N:N\cdot NH\cdot NH_2$ werden auch als Diazohydrazide bezeichnet (vgl. WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2743).

Die Derivate des Tetrazens-(2) vom Typus $\frac{R}{R'}{>}N\cdot N:N\cdot N{<}\frac{R}{R'}$ werden auch als Tetrazone bezeichnet (vgl. E. FISCHER, *A.* **190**, 172).

A. Verbindungen, die außer der Tetrazen-Funktion keine anderen Funktionen enthalten.

Tetrazene $C_nH_{2n-4}N_4$.

1. Phenyltetrazene $C_6H_8N_4 = C_6H_5\cdot N_4H_3$.

3-Äthyl-1-phenyl-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[α-äthyl-hydrazid] $C_8H_{12}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2741; E. FISCHER, *B.* **43** [1910], 3500. — *B.* Beim Eintragen eines Benzoldiazoniumsalzes in eine kalte wäßrige Lösung von Äthylhydrazin (Bd. IV, S. 550) (E. FISCHER, TROSCHKE, *A.* **199**, 306). — Öl; löslich in Äther (E. FI., T.). Sehr unbeständig; wird von Alkalien leicht zersetzt (E. FI., T.). Verbindet sich mit Säuren, die Salze sind aber höchst unbeständig (E. FI., T.). — Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren in Phenol, Stickstoff und Äthylhydrazin (E. FI., T.). Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Brom in Äther Benzoldiazoniumperbromid (E. FI., T.; E. FI.). Wird durch Quecksilberoxyd sofort unter Stickstoffentwicklung zerstört (E. FI., T.). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung quantitativ Phenylhydrazin und Äthylhydrazin (E. FI., T.).

1.3-Diphenyl-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[α-phenyl-hydrazid] $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2741. — *B.* Man versetzt ein Gemisch von 9 g Phenylhydrazin und 70 g Natriumdicarbonat in $1^1/_2$ l Wasser im Kohlensäurestrom unter Eiskühlung mit einer Lösung von 21 g Jod und 40 g Kaliumjodid in $^1/_2$ l Wasser (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **66**, 336). Beim Eintragen von N-Nitroso-formanilid (Bd. XII, S. 581) in ein Gemisch von Phenylhydrazin und Benzol unter Kühlung, neben N'-Formyl-N-phenyl-hydrazin (Bd. XV, S. 233) (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4875). Aus essigsaurem Phenylhydrazin und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat, neben anderen Produkten (WOHL, *B.* **26**, 1588; WO., SCH., *B.* **33**, 2742, 2746, 2747, 2748), glatter in Gegenwart von Natriumdicarbonat (STOLLÉ, *J. pr.* [2] **66**, 337). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther), dunkelgelbe rechteckige Tafeln (aus 1 Tl. Schwefelkohlenstoff + 4 Tln. Ligroin). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 70—73° (WO., SCH., *B.* **33**, 2748), 71° (WO.; STOLLÉ). Verpufft beim Erhitzen (STOLLÉ). Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol (WO.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (WO.). — Zersetzt sich beim Erwärmen in alkoh. Lösung unter Stickstoffentwicklung (WO.). Bei der Oxydation in äther. Lösung mit $1^0/_0$iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung entsteht N.N'-Bis-benzoldiazo-N.N'-diphenyltetrazon (S. 756) (WO., SCH.). Wird von Aluminiumamalgam in Äther zu Phenylhydrazin reduziert (WO., SCH.).

1-Phenyl-4-benzoyl-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[β-benzoyl-hydrazid] $C_{13}H_{12}ON_4 = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43** [1910], 2906, 2913. — *B.* Durch Eintragen einer wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumsulfat in eine eiskalte wäßrige Lösung von Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) (CURTIUS, *B.* **26**, 1269; *J. pr.* [2] **50**, 286; vgl. auch DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43** [1910], 2913). —

Krystallinisch. Sehr unbeständig; zersetzt sich beim kurzen Stehen in wäßr. Suspension zum Teil in Azidobenzol (Bd. V, S. 276) und Benzamid, zum Teil in Benzazid (Bd. IX, S. 332) und Anilin (C.).

1.3-Diphenyl-4-disulfomethylen-tetrazen-(1), Benzoldiazophenylhydrazonomethan-disulfonsäure $C_{13}H_{12}O_6N_4S_2 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:C(SO_3H)_2$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht, wenn man die durch Diazotieren von 42 g Anilin in 200 g Wasser und 100 g rauchender Salzsäure bereitete Benzoldiazoniumchloridlösung bei —5° in die Lösung von 53 g Ätzkali in 250 g Wasser gießt und das Gemisch in die Lösung von 80 g des Trikaliumsalzes der Sulfohydrazimethylendisulfonsäure $(HO_3S)_2C\langle{}^{NH}_{N\cdot SO_3H}$ [1]) (Syst. No. 3557) in 500 g Wasser einträgt (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2165). Entsteht auch aus dem Kaliumsalz der Phenylhydrazono-methan-disulfonsäure (Bd. XV, S. 308) und Diazobenzol in alkal. Lösung (v. P.). — $K_2C_{13}H_{10}O_6N_4S_2$. Orangegelbe Nädelchen. Verpufft bei 180°. Leicht löslich in reinem, schwer in alkalihaltigem Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Zerfällt mit kalten verdünnten Säuren in Benzoldiazoniumsalz und Phenylhydrazono-methan-disulfonsäure. Zerfällt in neutraler oder alkalischer wäßriger Lösung schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, in phenylhydrazono-methan-disulfonsaures Kalium, benzol-anti-diazosulfonsaures Kalium (S. 34) und eine schwefelfreie, bei 187° schmelzende Verbindung. Mit alkoh. Salzsäure entsteht N.N'-Diphenyl-formazan-C-sulfonsäure (S. 24).

1-Phenyl-tetrazen-(1)-[carbonsäure-(4)-amid]-[α-propionsäure-(3)-äthylester], α-[1-Benzoldiazo-semicarbazino]-propionsäure-äthylester $C_{12}H_{17}O_3N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und α-Semicarbazinopropionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) in Wasser (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* **29**, 884). — Krystallmasse (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt unter Explosion bei 125°. Löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, sehr wenig in Äther; unlöslich in Benzol und Petroläther. Wird am Licht schnell gelb.

1-Phenyl-4-hippuryl-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[β-hippuryl-hydrazid] $C_{15}H_{15}O_2N_5 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43** [1910], 2906. — *B.* Beim Eintragen einer wäßr. Benzoldiazoniumsulfatlösung in eine eiskalte wäßrige Lösung von Hippurylhydrazin (Bd. IX, S. 246) (CURTIUS, *B.* **26**, 1268). — Fast farblose Täfelchen. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 86° (CU.). Löst sich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol unter Zersetzung (CU.). — Wird von Alkalien oder verd. Säuren sofort zerlegt in Azidobenzol (Bd. V, S. 276), Hippursäureamid (Bd. IX, S. 236), Anilin, Hippursäure (Bd. IX, S. 225) und Stickstoffwasserstoffsäure (CU.).

3-Phenyl-1-[4-chlor-phenyl]-tetrazen-(1), [4-Chlor-benzoldiazo]-[α-phenylhydrazid] $C_{12}H_{11}N_4Cl = C_6H_4Cl \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Chlor-benzol-diazoniumchlorid-(1) und essigsaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2747, 2749). — F: 78°.

3-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-tetrazen-(1), [4-Brom-benzoldiazo]-[α-phenylhydrazid] $C_{12}H_{11}N_4Br = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und essigsaurem Phenylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat (W., SCH., *B.* **33**, 2747, 2750). — F: 79°. — Gibt in äther. Lösung mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung N.N'-Bis-[4-brom-benzoldiazo]-N.N'-diphenyl-tetrazon (S. 756).

1-Phenyl-3-[4-brom-phenyl]-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[α-(4-brom-phenyl)-hydrazid] $C_{12}H_{11}N_4Br = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und essigsaurem 4-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 434) in Gegenwart von Natriumacetat (W., SCH., *B.* **33**, 2747, 2750). — F: 69°. Äußerst zersetzlich.

1.3-Bis-[4-brom-phenyl]-tetrazen-(1), [4-Brom-benzoldiazo]-[α-(4-brom-phenyl)-hydrazid] $C_{12}H_{10}N_4Br_2 = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Brom-benzoldiazoniumchlorid und essigsaurem 4-Brom-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 434) in Gegenwart von Natriumacetat (W., SCH., *B.* **33**, 2747, 2751). — F: 82—84°. — Gibt in äther. Lösung mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung N.N'-Bis-[4-brom-benzoldiazo]-N.N'-bis-[4-brom-phenyl]-tetrazon (S. 756).

3-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-4-disulfomethylen-tetrazen-(1), [(4-Brom-benzoldiazo)-phenylhydrazono]-methan-disulfonsäure $C_{13}H_{11}O_6N_4BrS_2 = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:C(SO_3H)_2$. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht aus dem Dikaliumsalz der Phenyl-

[1]) Entsprechend der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STAUDINGER, *Helv. chim. Acta* **5**, 94, ist die von v. PECHMANN als Hydraziverbindung formulierte Verbindung als Hydrazon $(HO_3S)_2C:N \cdot NH \cdot SO_3H$ aufzufassen.

hydrazono-methan-disulfonsäure (Bd. XV, S. 308) und 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) in Gegenwart von Pottasche (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2167). — $K_2C_{13}H_9O_6N_4BrS_2$. Orangegelbe Nädelchen. Relativ schwer löslich. Alkoholische Salzsäure erzeugt N-Phenyl-N'-[4-brom-phenyl]-formazan-C-sulfonsäure (S. 44).

3-Phenyl-1-[3-nitro-phenyl]-tetrazen-(1)-carbonsäure-(4)-amid, 1-[3-Nitro-benzoldiazo]-1-phenyl-semicarbazid $C_{13}H_{12}O_3N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1-Phenyl-semicarbazid (Bd. XV, S. 287) und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) unter Kühlung (BAILEY, KNOX, *Am. Soc.* **29**, 890). — Dunkelcitronengelb. Explodiert heftig bei 104°. Unlöslich in Petroläther und Benzol, schwer löslich in Äther und Chloroform, leichter in Alkohol und Essigester.

1-[3-Nitro-phenyl]-tetrazen-(1)-[carbonsäure-(4)-amid]-[α-propionsäure]-(3), α-[1-(3-Nitro-benzoldiazo)-semicarbazino]-propionsäure $C_{10}H_{12}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2H$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäure (Bd. IV, S. 557) und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (B., K., *Am. Soc.* **29**, 888). — Zersetzt sich explosionsartig bei 128°. — $KC_{10}H_{11}O_5N_6$. Ist, frisch dargestellt, zinnoberrot und zersetzt sich explosionsartig bei 165°. Wird nach 24-stdg. Stehen gelblichweiß und explodiert dann bei 184°.

Äthylester $C_{12}H_{16}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und α-Semicarbazino-propionsäure-äthylester (Bd. IV, S. 557) in Wasser bei 0° (B., K., *Am. Soc.* **29**, 885). — Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich bei 146° unter Explosion. Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in Alkohol, Essigester, unlöslich in Äther, Petroläther, Wasser. Wird durch Säuren, Alkalien, siedendes Wasser leicht zersetzt. — Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad entsteht 3.5-Dioxo-6-methyl-1.2.4-triazintetrahydrid (Syst. No. 3888).

Propylester $C_{13}H_{18}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und α-Semicarbazino-propionsäure-propylester (Bd. IV, S. 557) (B., K., *Am. Soc.* **29**, 887). — Zersetzt sich unter Explosion bei 149°.

Nitril $C_{10}H_{11}O_3N_7 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH(CH_3)\cdot CN$. *B.* Aus α-Semicarbazino-propionsäure-nitril (Bd. IV, S. 558) und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (B., K., *Am. Soc.* **29**, 887). — Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich bei 133° unter Explosion.

1-[3-Nitro-phenyl]-tetrazen-(1)-[carbonsäure-(4)-amid]-[α-isobuttersäure-(3)-äthylester], α-[1-(3-Nitro-benzoldiazo)-semicarbazino]-isobuttersäure-äthylester $C_{13}H_{18}O_5N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus α-Semicarbazino-isobuttersäure-äthylester (Bd. IV, S. 560) und 3-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) (B., K., *Am. Soc.* **29**, 889). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich explosionsartig bei 133°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester. — Mit alkoh. Kali entsteht 1-[3-Nitro-benzoldiazo]-3.5-dioxo-6.6-dimethyl-1.2.4-triazinhexahydrid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CO\\NH\text{——}CO\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3888).

3-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[α-methyl-hydrazid] $C_7H_9O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid-(1) und Methylhydrazin (Bd. IV, S. 546), gelöst in Essigsäure, in Gegenwart von Natriumacetat, neben viel 4-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2747, 2754). — Braune bronzeglänzende Nadeln (aus 75%igem Alkohol oder aus Benzol). F: 120—122°.

3-Phenyl-1-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[α-phenyl-hydrazid] $C_{12}H_{11}O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2741. — *B.* Beim Eintragen der Lösung von 2 g Phenylhydrazin und 2,5 g Natriumacetat in 50%igem Alkohol in die Lösung von 4 g 4-Nitro-benzol-diazoniumnitrat-(1) in 50 ccm Wasser bei 0° (BAMBERGER, *B.* **28**, 840). Bei 5-stündigem Stehen von 6 g 4-Nitro-benzol-isodiazohydroxyd-(1) (S. 485) mit 4 g Phenylhydrazin in 140 ccm Alkohol bei 0° (B.). — Orangegelbe Nädelchen (aus Ligroin); dunkelrotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 104,5°; leicht löslich in Chloroform und Aceton, löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Ligroin, sehr schwer in Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe (B.). — Liefert beim Kochen mit Alkohol unter Stickstoffentwicklung Phenylhydrazin und Nitrobenzol (W., SCH., *B.* **33**, 2754).

3-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-4-benzal-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-benzal-α-methyl-hydrazid] $C_{14}H_{13}O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Auflösen von 3-Methyl-1-[4-nitro-phenyl]-tetrazen-(1) (s. o.) in Benzaldehyd auf dem Wasserbade (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2755). — Gelbrote Nadeln (aus Ligroin oder 75%igem Alkohol). Schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung; verpufft bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Eisessig, schwerer löslich in Benzol, Äther und absol. Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-benzoyl-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-benzoyl-hydrazid] $C_{13}H_{11}O_3N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, DE MONTMOLLIN, *B.* **43** [1910], 2906, 2914. — *B.* Aus Brenztraubensäure-benzoylhydrazon (Bd. IX, S. 327) oder aus Benzoylhydrazin (Bd. IX, S. 319) und diazotiertem 4-Nitroanilin in essigsaurer Lösung (v. PECHMANN, *B.* **29**, 2168). — Citronengelber Niederschlag. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in Benzamid und 4-Nitro-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (v. P.).

1.4-Dimethyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{14}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt α-Methyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 117), gelöst in Chloroform, allmählich und unter Abkühlen mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, *A.* **190**, 167; *B.* **11**, 2210 Anm.). Aus salzsaurem α-Methyl-phenylhydrazin und Chinon in verdünnter wäßriger Lösung (MC PHERSON, *Am.* **22**, 377). — Farblose Blättchen. Monoklin (FRIEDLÄNDER, *J.* **1882**, 367; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 70). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 137° (TAFEL, *B.* **18**, 1744). Leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Ligroin (E. FI.). — Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert (E. FI.). Versetzt man die alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure, so entweicht genau die Hälfte des Stickstoffes gasförmig, und der Rückstand enthält Methylanilin (E. FI.). Verhalten beim Kochen mit Xylol: FRANZEN, ZIMMERMANN, *B.* **39**, 2568; WIELAND, FRESSEL, *A.* **392** [1912], 147, 148.

Verbindung $C_{14}H_{16}N_4I_4$. *B.* Beim Eintragen von Jod in eine kalt gehaltene Lösung von N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-tetrazon (s. o.) in Chloroform (E. FISCHER, *A.* **190**, 173). — Schwarzer krystallinischer Niederschlag, sehr unbeständig; verpufft beim Trockenwerden, wobei reichlich Joddämpfe entweichen. Sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, etwas leichter in Schwefelkohlenstoff. — Zerfällt beim Schütteln in Schwefelkohlenstoff mit Silberpulver unter Bildung von Dimethyldiphenyltetrazon und Silberjodid. Gibt beim Schütteln mit verd. Alkalien Dimethyldiphenyltetrazon und harzige Produkte.

1.4-Diäthyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{16}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Produkten, durch Einw. von Äthylbromid auf Phenylhydrazin und darauffolgende Oxydation mit Quecksilberoxyd in äther. Lösung (E. FISCHER, EHRHARDT, *A.* **199**, 326.) — Weiße Prismen (aus Alkohol). Monoklin (FRIEDLÄNDER, *A.* **199**, 328). Schmilzt bei 108° unter Gasentwicklung (E. FI., EH.).

1.4-Diisopropyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Diisopropyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{18}H_{24}N_4 = (CH_3)_2CH \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von α-Isopropyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 121) in Äther mit gelbem Quecksilberoxyd (MICHAELIS, PHILIPS, *A.* **252**, 281). — Oktaederähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 79°.

1.4-Diisobutyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Diisobutyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{20}H_{28}N_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von α-Isobutyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 121) in Äther oder Chloroform mit gelbem Quecksilberoxyd (M., PH., *A.* **252**, 284). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen in alkoh. Lösung.

1.4-Diisoamyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Diisoamyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{22}H_{32}N_4 = C_6H_5 \cdot N(C_5H_{11}) \cdot N:N \cdot N(C_5H_{11}) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von α-Isoamyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 121) in Äther oder Chloroform mit gelbem Quecksilberoxyd (M., PH., *A.* **252**, 286). — Schwach gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 86,5°. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen in alkoh. Lösung.

1.4-Diallyl-1.4-diphenyl-tetrazen-(2), N.N'-Diallyl-N.N'-diphenyl-tetrazon $C_{18}H_{20}N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von α-Allyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 122) mit verd. Eisenchloridlösung (MICHAELIS, CLAESSEN, *B.* **22**, 2238). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 86°. Leicht löslich in Äther, schwerer in kaltem Alkohol. Unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure; löst sich unter Zersetzung in warmer Salzsäure.

1.1.4.4-Tetraphenyl-tetrazen-(2), Tetraphenyltetrazon $C_{24}H_{20}N_4 = (C_6H_5)_2N \cdot N:N \cdot N(C_6H_5)_2$. *B.* Man schüttelt N.N-Diphenyl-hydrazin (Bd. XV, S. 122) mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen, gut gekühlten Lösung von Eisenchlorid und wäscht den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit Alkohol (E. FISCHER, *A.* **190**, 182). — Krystalle, die starken Oberflächenglanz zeigen und den Eindruck der Farblosigkeit machen, zerrieben jedoch ein deutlich gelbes Pulver geben (WIELAND, *B.* **41**, 3501 Anm.). Schmilzt bei 123° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit, hierbei entsteht neben anderen Produkten Diphenylamin (E. F.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, ziemlich in warmem Schwefelkohlenstoff (E. F.); löslich in kaltem Chloroform mit gelber Farbe (W.). Färbt sich beim

Übergießen mit Säuren blau und wird langsam unter Zersetzung gelöst (E. F.; vgl. dazu W., *B.* **41**, 3499).

1.4-Diphenyl-tetrazen-(2)-diessigsäure-(1.4)-diäthylester, N.N'-Diphenyl-tetrazon-N.N'-diessigsäure-diäthylester $C_{20}H_{24}O_4N_4 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd unter Kühlung in die Lösung von [α-Phenyl-hydrazino]-essigsäure-äthylester (Bd. XV, S. 316) in Chloroform (HARRIES, *B.* **28**, 1226). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 117°. Löslich in heißem Alkohol.

2. Tetrazene $C_7H_{10}N_4 = C_7H_7 \cdot N_4H_3$.

1. ***p-Tolyl-tetrazene*** $C_7H_{10}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N_4H_3$.

3-Phenyl-1-p-tolyl-tetrazen-(1), p-Toluoldiazo-[α-phenyl-hydrazid] $C_{13}H_{14}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus N-Nitroso-[form-p-toluidid] (Bd. XII, S. 984) und Phenylhydrazin in äther. Lösung unter Kühlung, neben β-Formyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 233) (WILLSTÄTTER, STOLL, *B.* **42**, 4875). Aus essigsaurem Phenylhydrazin und p-Toluoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumacetat (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2751). — Hellgelbe Prismen (aus Äther). F: 66° (WI., ST.), 66—67° (WO., SCH.). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen unter lebhafter Stickstoffentwicklung p-Kresol, Phenylhydrazin und sehr wenig 4-Azido-toluol (Bd. V, S. 349) (WO., SCH.). Wird in gekühlter ätherischer Lösung durch 1%ige Kaliumpermanganatlösung zu N.N'-Bis-p-toluoldiazo-N.N'-diphenyl-tetrazon (S. 756) oxydiert (WO., SCH.).

1-Phenyl-3-p-tolyl-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[α-p-tolyl-hydrazid] $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH_2$. *B.* Aus essigsaurem p-Tolylhydrazin (Bd. XV, S. 510) und Benzoldiazoniumsalz in Gegenwart von Natriumacetat (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2752). — F: 64—65°. — Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Phenol und schwefelsaures p-Tolylhydrazin. Gibt in Äther mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung N.N'-Bis-benzoldiazo-N.N'-di-p-tolyl-tetrazon (S. 756).

1.4-Diallyl-1.4-di-p-tolyl-tetrazen-(2), N.N'-Diallyl-N.N'-di-p-tolyl-tetrazon $C_{20}H_{24}N_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von α-Allyl-p-tolylhydrazin (Bd. XV, S. 511) mit einer verd. Eisenchloridlösung (MICHAELIS, LUXEMBOURG, *B.* **26**, 2180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. Verändert sich leicht bei längerem Erhitzen mit Alkohol.

1.1.4.4-Tetra-p-tolyl-tetrazen-(2), Tetra-p-tolyl-tetrazon $C_{28}H_{28}N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2N \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus N.N-Di-p-tolyl-hydrazin (Bd. XV, S. 511) in Aceton durch Oxydation, am besten mit einer gesättigten Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton unter starker Kühlung, neben Tetra-p-tolyl-hydrazin (Bd. XV, S. 512) (WIELAND, *B.* **41**, 3501, 3506 Anm. 2). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol), feuriggelbe Nadeln (aus Aceton). Zersetzt sich bei 134°. Kaum löslich in Äther, Alkohol, Gasolin, kaltem Aceton, Eisessig, leichter in Chloroform, heißem Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure unter Aufbrausen mit dunkelblauer Farbe. — Gibt beim Erhitzen in Xylol unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff glatt Tetra-p-tolyl-hydrazin. Gibt in Chloroformlösung beim Eintröpfeln von 4%iger Salzsäure unter starker Kühlung unter vorübergehender Bildung eines violetten, leicht veränderlichen Salzes dieselben Produkte wie Tetra-p-tolyl-hydrazin, nämlich p.p-Ditolylamin (Bd. XII, S. 907), 2.6-Dimethyl-9.10-di-p-tolyl-phenazindihydrid (Syst. No. 3486) und 4.8-Dichlor-2.6-dimethyl-9.10-di-p-tolyl-phenazindihydrid (Syst. No. 3486). Tetra-p-tolyl-tetrazon liefert beim Eintragen in Eisessig bei 50—60° p.p-Ditolylamin und 2.6-Dimethyl-9.10-di-p-tolyl-phenazindihydrid. Gibt mit Brom in Chloroform 2.6-Dimethyl-9.10-di-p-tolyl-phenazindihydrid, ein nicht näher beschriebenes Dibrom-dimethyl-di-p-tolyl-phenazindihydrid und wenig p.p-Ditolylamin.

2. ***Benzyltetrazene*** $C_7H_{10}N_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_4H_3$.

1-Phenyl-3-benzyl-tetrazen-(1), Benzoldiazo-[α-benzyl-hydrazid] $C_{13}H_{14}N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und essigsaurem Benzylhydrazin (Bd. XV, S. 531) in Gegenwart von Natriumacetat (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2755). — Weiße Blättchen (aus Ligroin). Schmilzt bei 46—48° unter Gasentwicklung.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-benzyl-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[α-benzyl-hydrazid] $C_{13}H_{13}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-(1) und salzsaurem Benzylhydrazin in Gegenwart von Natriumacetat, neben viel 4-Nitrol-1-azido-benzol (Bd. V, S. 278) (W., SCH., *B.* **33**, 2756). — Dunkelbraune Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 94—96° unter Gasentwicklung; verpufft bei höherer

Temperatur. Leicht löslich in Benzol und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Ligroin. — Durch Schütteln der äther. Lösung mit $1^0/_0$iger Kaliumpermanganatlösung bildet sich ein gelber Niederschlag; aus der Eisessiglösung desselben krystallisieren schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 168°, die sich durch Kochen mit Säuren nicht zersetzen; die Mutterlauge enthält 1 oder 3-[4-Nitro-phenyl]-3 oder 1-benzyl-triazen-(1) (S. 711).

1-[4-Nitro-phenyl]-3-benzyl-4-benzal-tetrazen-(1), [4-Nitro-benzoldiazo]-[β-benzal-α-benzyl-hydrazid] $C_{20}H_{17}O_2N_5 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von [4-Nitro-benzoldiazo]-[α-benzyl-hydrazid] (S. 750) mit Benzaldehyd auf dem Wasserbad (W., SCH., *B.* **33**, 2757). Man diazotiert 4-Nitro-anilin in salzsaurer Lösung, stumpft den Säureüberschuß mit Natriumdicarbonat und dann mit Natriumacetat ab und schüttelt die Diazoniumsalzlösung mit einer äther. Lösung von Benzal-benzylhydrazin (Bd. XV, S. 534) (W., SCH.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 142—143° unter Gasentwicklung. Ziemlich löslich in Äther und Eisessig, sonst schwer löslich.

1.4-Diphenyl-1.4-dibenzyl-tetrazen-(2), N.N′-Diphenyl-N.N′-dibenzyl-tetrazon $C_{26}H_{24}N_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine verd. Chloroformlösung von α-Benzyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 532) (MINUNNI, *G.* **22** II, 224). Aus äquimolekularen Mengen von Chinon und schwefelsaurem α-Benzyl-phenylhydrazin in verdünnter wäßriger Lösung (MC PHERSON, *Am.* **22**, 377). — Farblose Blättchen (aus Alkohol), farblose Rhomboeder (aus Benzol + Ligroin). F: 142° (Zers.) (MIN.), 143—144° (OFNER, *M.* **25**, 601), 145° (Zers.) (MC PH.). — Verhalten beim Kochen mit Xylol: FRANZEN, ZIMMERMANN, *B.* **39**, 2567; WIELAND, FRESSEL, *A.* **392** [1912], 134, 151.

1.1.4.4-Tetrabenzyl-tetrazen-(2), Tetrabenzyltetrazon $C_{28}H_{28}N_4 = (C_6H_5\cdot CH_2)_2N\cdot N:N\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Oxydation von N.N-Dibenzyl-hydrazin (Bd. XV, S. 533) in Chloroform mit Quecksilberoxyd bei 0° (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **34**, 558). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 97°.

1.4-Diphenyl-1.4-bis-[2-nitro-benzyl]-tetrazen-(2), N.N′-Diphenyl-N.N′-bis-[2-nitro-benzyl]-tetrazon $C_{26}H_{22}O_4N_6 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Eintragen von α-[2-Nitro-benzyl]-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 544) in eine wäßr. Eisenchloridlösung unter Kühlung (FLASCHNER, *M.* **26**, 1073). — Gelbe Prismen (aus Benzol oder Chloroform). Zersetzt sich bei 174—175° (korr.). Schwer löslich in Alkohol und Äther.

B. Verbindungen, die außer der Tetrazen-Funktion noch andere Funktionen enthalten.

1.1.4.4-Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-tetrazen-(2), Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-tetrazon $C_{28}H_{28}O_4N_4 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2N\cdot N:N\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Eintröpfeln einer alkoh. Chinonlösung in eine Lösung von N.N-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin (Bd. XV, S. 598) in Alkohol bei —5° bis —10°, neben 4.4′-Dimethoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 451) (WIELAND, *B.* **41**, 3504). — Citronengelbe quadratische Täfelchen mit sphärischer Begrenzung (aus Aceton). F: 117° (Zers.). Beträchtlich löslich in heißem Benzol und Chloroform, weniger in siedendem Aceton, sehr wenig in Alkohol, Äther, Gasolin, Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure unter heftigem Aufbrausen mit dunkelblauer Farbe. — Gibt in Chloroformlösung bei der Einw. von $4^0/_0$iger ätherischer Salzsäure unter Kühlung unter vorübergehender Bildung eines blauen, leicht veränderlichen Salzes 4.4′-Dimethoxy-diphenylamin, 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-phenazindihydrid (Syst. No. 3537) und ein schwer lösliches orangegelbes chlorhaltiges Produkt. Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht hauptsächlich 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-phenazindihydrid; daneben etwas 4.4′-Dimethoxy-diphenylamin und ein bromhaltiges Produkt.

Benzoldiazo-pseudocampherylsemicarbazid $C_{17}H_{23}O_2N_5 =$

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} C(OH)\text{———}NH \\ \vert \\ CH\cdot N(NH\cdot N:N\cdot C_6H_5) \end{array}\right\rangle CO$$

und analoge Verbindungen s. Syst. No. 3635.

3-Phenyl-1-[3-carboxy-phenyl]-tetrazen-(1), Benzoesäure-[diazo-(α-phenyl-hydrazid)]-(3) $C_{13}H_{12}O_2N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus diazotierter 3-Amino-benzoesäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2747, 2753). — Gelbe amorphe Masse. F: 108—112°. — Die Lösung in wäßr. Natriumcarbonat reduziert FEHLINGsche Lösung. Durch 1/2-stündiges Kochen mit Benzol entstehen 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) und 3-Amino-benzoesäure (Bd. XIV, S. 383).

1-Phenyl-3-[3-carboxy-phenyl]-tetrazen-(1), 3-[α-Benzoldiazo-hydrazino]-benzoesäure $C_{13}H_{12}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot NH_2$. *B.* Aus diazotiertem Anilin und 3-Hydrazino-benzoesäure (Bd. XV, S. 628) in essigsaurer Lösung (W., SCH., *B.* **33**, 2747, 2753). — F: 86°. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen unter Stickstoffentwicklung Phenol, 3-Hydrazino-benzoesäure und etwas Azidobenzol (Bd. V, S. 276).

3-Phenyl-1-[4-carboxy-phenyl]-tetrazen-(1), Benzoesäure-[diazo-(α-phenyl-hydrazid)]-(4) $C_{13}H_{12}O_2N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Aus diazotierter 4-Amino-benzoesäure und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (W., SCH., *B.* **33**, 2747, 2753). — Undeutliche Krystalle (aus Benzol). F: 112—113°. Die Lösung in wäßr. Natriumcarbonat reduziert FEHLINGsche Lösung.

XXII. Pentazdiene.

(Derivate von $HN:N\cdot NH\cdot N:NH$.)

1.5-Diphenyl-pentazdien-(1.4), Bisdiazobenzolamid $C_{12}H_{11}N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot N:N\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **28**, 171. — *B.* Entsteht neben Diazoaminobenzol und einer Verbindung $C_{24}H_{18}ON_2$ (?) (s. im Artikel Diazobenzol, S. 439) beim Eingießen einer kalt gesättigten wäßr. Lösung von Benzoldiazoniumnitrat in Ammoniak (D: 0,88) unter Kühlung (GRIESS, *A.* **137**, 81; vgl. v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 898, 899; **28**, 171). — Gelbe Prismen. Explodiert im trocknen Zustand beim Erhitzen, durch Stoß oder Reibung sehr heftig; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther unter Zersetzung; löslich in verd. Kalilauge, unlöslich in kalten verdünnten Säuren (G.). Spaltet sich beim Kochen mit Säuren in Anilin, Phenol und Stickstoff (G.; v. P., F., *B.* **28**, 171).

3-Methyl-1.5-diphenyl-pentazdien-(1.4), **Bis-benzoldiazo-methylamin** $C_{13}H_{13}N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Man gießt eine Benzoldiazoniumchloridlösung unter Kühlung zu einer $33^0/_0$igen wäßrigen Methylaminlösung (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 934). Man gibt unterhalb 0^0 eine mit Soda genau neutralisierte Lösung von Benzoldiazoniumchlorid zu einer alkoh. Lösung von Methyl-phenyl-triazen (S. 686) unter Zusatz von etwas alkoh. Kali (DIMROTH, *B.* **38**, 679; DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2397). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). F: 112—113°; leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol (Go., B.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung entstehen Methylamin und Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) (Go., B.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Stickstoff, Methylamin, Anilin, Methylalkohol, Phenol und wenig 4-Amino-azobenzol (S. 307) (Go., B.). Durch Spaltung mit alkoh. Säuren bei 0^0 entstehen Benzoldiazoniumsalz, Anilin, Methylamin und 1 Mol. Stickstoff (D., E., GR.; vgl. hierzu FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2054). Beim Kochen mit salzsaurem Anilin und Alkohol wird 4-Amino-azobenzol gebildet (Go., B.).

3-Äthyl-1.5-diphenyl-pentazdien-(1.4), **Bis-benzoldiazo-äthylamin** $C_{14}H_{15}N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Äthylamin (Bd. IV, S. 87) (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 939). — Gelbe Prismen. F: 70—71°.

3-Allyl-1.5-diphenyl-pentazdien-(1.4), **Bis-benzoldiazo-allylamin** $C_{15}H_{15}N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoldiazoniumchlorid und Allylamin (Bd. IV, S. 205) (G., B., *B.* **22**, 941). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 74°.

1.3.5-Triphenyl-pentazdien-(1.4), **Bis-benzoldiazo-anilin** $C_{18}H_{15}N_5 = C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_6H_5)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. N-Nitroso-acetanilid (Bd. XII, S. 581) und 1 Mol.-Gew. Anilin in Methylalkohol unter Kühlung mit alkoholischem oder methylalkoholischem Kali (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 704; VIGNON, *C. r.* **140**, 93; *Bl.* [3] **33**, 233). Aus Benzoldiazoniumchlorid und Anilin in Gegenwart überschüssiger Soda (BAMBERGER, *B.* **27**, 2596; vgl. v. P., F., *B.* **27**, 703; HANTZSCH, *B.* **27**, 1861). — Gelbe Blättchen (aus Aceton durch Eiswasser). Verpufft bei 80—81°; schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform und Benzol (v. P., F.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in Phenol, Anilin und Stickstoff (v. P., F.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und Anilinhydrochlorid auf 40° 4-Amino-azobenzol (S. 307) (V.).

3-Methyl-1-phenyl-5-[4-brom-phenyl]-pentazdien-(1.4), **Benzoldiazo-[4-brom-benzoldiazo]-methylamin** $C_{13}H_{12}N_5Br = C_6H_4Br\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Man läßt eine mit Soda neutralisierte Lösung von 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) (S. 469) zu einer alkoh. Lösung von Methyl-phenyl-triazen (S. 686) unter Zusatz von alkoh. Kali bei 0^0 fließen (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2399). Aus Benzoldiazoniumchlorid und Methyl-[4-brom-phenyl]-triazen (S. 694) unter den gleichen Reaktionsbedingungen (D., E., G.). — Bräunlichgelbe Spieße. F: 119°. Schwer löslich in Alkohol. — Bei der Spaltung mit konzentrierter alkoholischer Salzsäure bei 0^0 wurden 4-Brom-benzol-diazoniumchlorid-(1) und 4-Brom-anilin nachgewiesen.

3-Methyl-1-phenyl-5-p-tolyl-pentazdien-(1.4), **Benzoldiazo-p-toluoldiazo-methylamin** $C_{14}H_{15}N_5 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot N(CH_3)\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-

triazen (S. 686) und p-Toluoldiazoniumchlorid oder aus Methyl-p-tolyl-triazen (S. 705) und Benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von schwach überschüssigem Alkali (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2398). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 84,5°. Wurde einmal in einer Form *vom Schmelzpunkt* 76° *erhalten, die beim Impfen mit der Form vom Schmelzpunkt* 84,5° in diese überging. — Bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure wurden p-Toluoldiazoniumchlorid und Anilin nachgewiesen.

1.3-Diphenyl-5-p-tolyl-pentazdien-(1.4), Benzoldiazo-p-toluoldiazo-anilin $C_{19}H_{17}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diazoaminobenzol (S. 687) und p-Toluoldiazoniumchlorid bei Gegenwart von methylalkoholischer Natriummethylatlösung (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **28**, 171). — Gelbe Nadeln (aus Aceton durch Wasser). Verpufft bei 72—73°.

1.5-Di-p-tolyl-pentazdien-(1.4), Bis-p-diazotoluol-amid $C_{14}H_{15}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln einer konz. p-Toluoldiazoniumchloridlösung bei 0° in einen großen Überschuß von Ammoniak (D: 0,88); man läßt die filtrierte Lösung stehen, löst den gebildeten Niederschlag in warmer verdünnter Natronlauge und fällt mit Kohlendioxyd (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 898). Beim Eintragen von „p-Diazotoluolanhydrid" (S. 504) in überschüssiges bei 0° gesättigtes Ammoniak unter Kühlung (BAMBERGER, *B.* **29**, 459). — Nadeln (aus Aceton durch Eiswasser). Verpufft bei 79° (B.), bei 82—83° (v. P., F.). Explodiert durch Stoß (v. P., F.). Löst sich allmählich in verd. Natronlauge (v. P., F.). — Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in p-Toluidin, p-Kresol, Stickstoff und etwas Ammoniak (v. P., F.).

3-Methyl-1.5-di-p-tolyl-pentazdien-(1.4), Bis-p-toluoldiazo-methylamin $C_{15}H_{17}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Methylamin (Bd. IV, S. 32) (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 935). Aus 1 g Bis-p-diazotoluolamid *(s. o.), gelöst in 5 g Methylalkohol, 0,1 g Natrium und 1 g Methyljodid* (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **28**, 172). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 147°; schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in heißem Äther; nicht flüchtig mit Wasserdampf; wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert (G., B.). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entstehen Methylalkohol, Stickstoff, Methylamin, p-Kresol und p-Toluidin (G., B.).

3-Äthyl-1.5-di-p-tolyl-pentazdien-(1.4), Bis-p-toluoldiazo-äthylamin $C_{16}H_{19}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Äthylaminlösung mit p-Toluoldiazoniumchlorid (GOLDSCHMIDT, HOLM, *B.* **21**, 1025). — Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroin). Schmilzt bei 121° unter heftiger Gasentwicklung. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin. — Wird von verd. Schwefelsäure erst beim Kochen zersetzt, wobei p-Kresol, p-Toluidin und Äthylamin abgespalten werden.

3-Allyl-1.5-di-p-tolyl-pentazdien-(1.4), Bis-p-toluoldiazo-allylamin $C_{17}H_{19}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_2 \cdot CH:CH_2) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoldiazoniumchlorid und Allylamin (Bd. IV, S. 205) (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 941). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 85—87°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Allylalkohol, Allylamin, p-Kresol und p-Toluidin.

1-Phenyl-3.5-di-p-tolyl-pentazdien-(1.4), Benzoldiazo-p-toluoldiazo-p-toluidin $C_{20}H_{19}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen (unter Kühlung) von Benzoldiazoniumchlorid (dargestellt aus 3 g salzsaurem Anilin, 20 g Methylalkohol und ca. 4 g Amylnitrit) in ein Gemisch aus 5 g p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709), gelöst in 200—250 g kaltem Methylalkohol, und 1,5—2 g Natrium, gelöst in Methylalkohol (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **28**, 170). Aus 5 g 4-Methyl-diazoaminobenzol (S. 705), 100 g Methylalkohol, 1,5—2 g Natrium, gelöst in Methylalkohol, und p-Toluoldiazoniumchlorid (dargestellt aus 3,5 g salzsaurem p-Toluidin, 30 g Methylalkohol und ca. 4 g Amylnitrit) (v. P., F.). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Aceton). Verpufft bei 76°. — Zerfällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die methylalkoholische, mit etwas alkoh. Ammoniak versetzte Lösung in Benzol, Toluol, p.p'-Diazoaminotoluol und 4-Methyl-diazoaminobenzol.

1.3.5-Tri-p-tolyl-pentazdien-(1.4), Bis-p-toluoldiazo-p-toluidin $C_{21}H_{21}N_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen eines eiskalten Gemisches aus N-Nitroso-[acet-p-toluidid] oder N-Nitroso-[benz-p-toluidid] (Bd. XII, S. 984) und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880), gelöst in Methylalkohol, mit alkoh. Kali (v. PECHMANN, FROBENIUS, *B.* **27**, 705). Aus 1 Mol.-Gew. p.p'-Diazoaminotoluol (S. 709) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung und 1 Mol.-Gew. p-Toluoldiazoniumchlorid in Methylalkohol unter Kühlung (v. P., F.; vgl. HANTZSCH, *B.* **27**, 1863; BAMBERGER, *B.* **27**, 2597). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 1 Tl. p-Toluidin in 15—20 Tln. Methylalkohol mit einer Lösung von 0,5 bis 0,7 Tln. Natrium in Methylalkohol und dann bei 0° mit einer Lösung von 3 Tln. p-Toluoldiazoniumchlorid in Methylalkohol (v. P., F.). — Schwefelgelbe Nädelchen (aus Aceton durch Eiswasser). Verpufft bei 88°; schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol (v. P., F.). — Beim Kochen mit verd. Säuren entstehen p-Toluidin,

p-Kresol und Stickstoff (v. P., F.). Wird von kalter $60^{0}/_{0}$iger Kalilauge nicht verändert; mit methylalkoholischer Kalilauge entsteht bei 0^{0} p.p'-Diazoaminotoluol (BAMBERGER, *B.* **29**, 460).

3-Methyl-1.5-bis-[2-methoxy-phenyl]-pentazdien-(1.4), Bis-o-anisoldiazo-methylamin $C_{15}H_{17}O_2N_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisol-diazoniumchlorid (S. 521) und Methylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 938). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 140—141°.

3-Äthyl-1.5-bis-[2-methoxy-phenyl]-pentazdien-(1.4), Bis-o-anisoldiazo-äthyl-amin $C_{16}H_{19}O_2N_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Anisoldiazo-niumchlorid und Äthylamin (G., B., *B.* **22**, 940). — Goldgelbe Prismen (aus Äther). F: 130°.

3-Methyl-1-phenyl-5-[4-äthoxy-phenyl]-pentazdien-(1.4), Benzoldiazo-p-phene-toldiazo-methylamin $C_{15}H_{17}ON_5 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl-phenyl-triazen (S. 686) und p-Phenetoldiazoniumchlorid (S. 528) oder aus Methyl-[4-äthoxy-phenyl]-triazen (S. 719) und Benzoldiazoniumchlorid (S. 428) in Gegenwart von schwach überschüssigem Alkali (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2399). — Bräunlichgelbe Prismen. F: 71,5°. — Bei der Spaltung mit alkoh. Salzsäure wurden Benzoldiazoniumchlorid und p-Phenetidin nachgewiesen.

3-Methyl-1.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentazdien-(1.4), Bis-p-anisoldiazo-methylamin $C_{15}H_{17}O_2N_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisol-diazoniumchlorid und Methylamin (GOLDSCHMIDT, BADL, *B.* **22**, 939). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 111—112°.

3-Äthyl-1.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentazdien-(1.4), Bis-p-anisoldiazo-äthyl-amin $C_{16}H_{19}O_2N_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_2H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Anisol-diazoniumchlorid und Äthylamin (G., B., *B.* **22**, 941). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 114° bis 115°.

XXIII. Oktaztriene.

(Derivate von HN:N·NH·N:N·NH·N:NH.)

1.3.6.8 - Tetraphenyl - oktaztrien - (1.4.7), N.N'- Bis - benzoldiazo - N.N'- diphenyl-tetrazon, Tetraphenyloktazon $C_{24}H_{20}N_8 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N(C_6H_5)$. *B.* Durch Turbinieren einer äther. Lösung von 1.3-Diphenyl-tetrazen-(1) (S. 746) mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung (WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2749). — Schwefelgelb. F: 51—52°. Sehr wenig löslich. Leicht zersetzlich.

3.6-Diphenyl-1.8-bis-[4-brom-phenyl]-oktaztrien-(1.4.7), N.N'- Bis - [4 - brom - benzoldiazo] - N.N' - diphenyl - tetrazon $C_{24}H_{18}N_8Br_2 = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Turbinieren einer äther. Lösung von 3-Phenyl-1-[4-brom-phenyl]-tetrazen-(1) (S. 747) mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung (W., SCH., *B.* **33**, 2750). — Hellgelb. F: 60°. Explosiv.

1.3.6.8-Tetrakis-[4-brom-phenyl]-oktaztrien-(1.4.7), N.N'- Bis - [4 - brom - benzol-diazo]-N.N'-bis-[4-brom-phenyl]-tetrazon $C_{24}H_{16}N_8Br_4 = C_6H_4Br \cdot N:N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N:N \cdot N(C_6H_4Br) \cdot N:N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 1.3-Bis-[4-brom-phenyl]-tetrazen-(1) (S. 747) in Äther durch 1%ige Kaliumpermanganatlösung (W., SCH., *B.* **33**, 2751). — Amorph. F: 58—61°.

3.6-Diphenyl-1.8-di-p-tolyl-oktaztrien-(1.4.7), N.N'-Bis-p-toluoldiazo-N.N'-di-phenyl-tetrazon $C_{26}H_{24}N_8 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot N(C_6H_5) \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Phenyl-1-p-tolyl-tetrazen-(1) (S. 750) in Äther durch 1%ige Kaliumpermanganat-lösung (W., SCH., *B.* **33**, 2751). — F: 64—67°. Im Dunkeln ziemlich gut haltbar. Gibt beim Übergießen mit Äther unter Stickstoffentwicklung 4-Methyl-diazoaminobenzol (S. 705).

1.8-Diphenyl-3.6-di-p-tolyl-oktaztrien-(1.4.7), N.N'- Bis - benzoldiazo - N.N'- di - p - tolyl - tetrazon $C_{26}H_{24}N_8 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N:N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-p-tolyl-tetrazen-(1) (S. 750) in Äther mit 1%iger Kaliumpermanganatlösung (W., SCH., *B.* **33**, 2752). — F: 55°. Sehr zersetzlich.

XXIV. C-Phosphor-Verbindungen.

1. Phosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot PH_2$.)

A. Monophosphine.

1. Monophosphine $C_nH_{2n-5}P$.

1. Phenylphosphin $C_6H_7P = C_6H_5 \cdot PH_2$. *B.* Aus jodwasserstoffsaurem Phenyldijodphosphin $C_6H_5 \cdot PI_2 + HI$ (S. 764) durch Einw. von Alkohol (MICHAELIS, *A.* **181**, 343). Bei der Destillation von Phenylphosphinigsäure (phosphenyliger Säure) (S. 791) im Wasserstoffstrom (MICHAELIS, ANANOW, *B.* **7**, 1689; M., *A.* **181**, 305). — *Darst.* Man trägt rohes Phenyldichlorphosphin (S. 763) allmählich in überschüssigen Alkohol ein, treibt aus der filtrierten Lösung den Alkohol im Kohlendioxydstrom ab und destilliert den Rückstand im Kohlendioxydstrom (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 808). — Flüssigkeit von höchst durchdringendem, widerwärtigem Geruch (M., *A.* **181**, 343). Kp: 160—161°; D^{15}: 1,001 (K., M.). Absorbiert begierig Jodwasserstoff unter Bildung des jodwasserstoffsauren Salzes (M., *A.* **181**, 344; K., M.). — Oxydiert sich sehr schnell an der Luft, dabei in Phenylphosphinigsäure übergehend (K., M.). Leitet man Sauerstoff zu Phenylphosphin, so erhitzt es sich so stark, daß Entzündung eintritt (K., M.). Bei der Einw. von Schwefel auf Phenylphosphin bei 100° entstehen Schwefelwasserstoff, Phenylphosphinsulfid(?) (S. 784) und eine geringe Menge einer bei 138° schmelzenden Verbindung (K., M.). Beim Behandeln von Phenylphosphin mit Chloroform und alkoh. Kali entsteht Phenylphosphinigsäure (MICHAELIS, DITTLER, *B.* **12**, 340). Läßt man auf Phenylphosphin Phosgen einwirken, so findet unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd Bildung von Phenyldichlorphosphin statt (M., D.). Schwefelkohlenstoff und Phenylphosphin verbinden sich bei 150° zu Bis-[phenylphosphino-thioformyl]-sulfid $(C_6H_5 \cdot PH \cdot CS)_2S$ (S. 762) (M., D.). Phenyldichlorphosphin wirkt schon in der Kälte auf Phenylphosphin ein unter Bildung von Phosphobenzol $C_6H_5 \cdot P{:}P \cdot C_6H_5$ (S. 824) (K., M.). — $C_6H_7P + HI$. Nadeln. F: 138°; wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt (K., M.). — $2\,C_6H_7P + 2\,HCl + PtCl_4$. Gelbe, in Wasser fast unlösliche Krystalle (K., M.).

Dimethylphenylphosphin $C_8H_{11}P = C_6H_5 \cdot P(CH_3)_2$. *B.* Man läßt mit Benzol verdünntes Phenyldichlorphosphin in mit Benzol verdünntes Dimethylzink fließen; nach beendeter Einw. destilliert man das Benzol ab, übersättigt den Rückstand mit Alkalilauge, bis das ausgeschiedene Zinkhydroxyd gelöst ist, und hebt das auf der alkal. Flüssigkeit schwimmende Dimethylphenylphosphin ab (MICHAELIS, *A.* **181**, 359). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von penetrantem Geruch. Kp: 192° (korr.); D^{11}: 0,9768 (MI.). Unlöslich in Wasser, löslich in konz. Salzsäure (MI.). Oxydiert sich an der Luft (MI.). — Dimethylphenylphosphin liefert mit Methyljodid Trimethylphenylphosphoniumjodid (S. 758) (MI.). Mit Äthylenbromid entsteht Dimethyl-[β-brom-äthyl]-phenylphosphoniumbromid (S. 758) (GLEICHMANN, *B.* **15**, 198). Erhitzt man Dimethylphenylphosphin mit überschüss. Benzalchlorid, fällt die Lösung mit Äther und löst die ausgeschiedenen Flocken (nicht rein isoliertes Dimethyl-phenyl-[α-chlor-benzyl]-phosphoniumchlorid) in Wasser, so erhält man Dimethyl-phenyl-[α-oxy-benzyl]-phosphoniumchlorid (S. 761) (HOLLE, *B.* **25**, 1520). Dieses entsteht auch durch Erhitzen von Dimethylphenylphosphin mit Benzaldehyd und Aluminiumchlorid auf 100° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (HO.). Dimethylphenylphosphin liefert mit Schwefelkohlenstoff in äther. Lösung das Anhydrid des Methylphenylphosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxymethylats $(CH_3)_2(C_6H_5)P{<}_{S}{>}CS$ (S. 762) (CZIMATIS, *B.* **15**, 2017; vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1510). Läßt man Phenyldichlorphosphin zu Dimethyl-

phenylphosphin tropfen, so scheidet sich sofort die Verbindung $C_6H_5\cdot PCl_2 + C_6H_5\cdot P(CH_3)_2$ (S. 763) aus (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 814; vgl. dazu MEISENHEIMER, LICHTENSTADT, *A.* **449** [1926], 214, 227). — $C_8H_{11}P + HCl$. *B.* Man leitet solange unter Abkühlen einen gelinden Strom von Chlorwasserstoff in Dimethylphenylphosphin, bis alles fest geworden ist (MI.). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — $C_8H_{11}P + 2HCl$. *B.* Man läßt auf das Salz $C_8H_{11}P + HCl$ Chlorwasserstoff einwirken, bis Verflüssigung eingetreten ist (MI.). Flüssig. Zerfällt bei höherer Temperatur in Chlorwasserstoff und das Salz $C_8H_{11}P + HCl$. — $2C_8H_{11}P + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (MI.).

Trimethylphenylphosphoniumjodid $C_9H_{14}IP = C_6H_5\cdot P(CH_3)_3I$. *B.* Aus Dimethylphenylphosphin und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **181**, 363). — Krystallinische Masse. F: 226—227° (POPE, GIBSON, *Soc.* **101** [1912], 736; MEISENHEIMER, LICHTENSTADT, *A.* **449** [1926], 227). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (MI.).

Dimethyläthylphenylphosphoniumjodid $C_{10}H_{16}IP = C_6H_5\cdot P(CH_3)_2(C_2H_5)I$. *B.* Aus Dimethylphenylphosphin und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **181**, 362). — Krystallinisch. F: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

Dimethyl-[β-brom-äthyl]-phenyl-phosphoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}OBrP = C_6H_5\cdot P(CH_3)_2(CH_2\cdot CH_2Br)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Mischen von 1 Mol.-Gew. Dimethylphenylphosphin mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid (GLEICHMANN, *B.* **15**, 198). — Salze. Bromid $C_{10}H_{15}BrP\cdot Br$. Tafeln. F: 173°. 100 Tle. Alkohol lösen bei 18° 35,4 Tle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. Gibt an Silbernitrat nur 1 At.-Gew., an Silberoxyd alles Brom ab. — Perbromid $C_{10}H_{15}BrP\cdot Br + 2Br$. Gelbrotes Krystallpulver. Verliert an der Luft beim Erwärmen das addierte Brom. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{15}BrP\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrotes Krystallpulver. In Wasser ziemlich leicht löslich.

Diäthylphenylphosphin $C_{10}H_{15}P = C_6H_5\cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenyldichlorphosphin und Diäthylzink in Benzol analog der Bildung des Dimethylphenylphosphins (S. 757) (MICHAELIS, *A.* **181**, 345). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von widerlichem Geruch. Kp: 221,9° (korr.). D^{13}: 0,9571. — Oxydiert sich an der Luft nur langsam, entzündet sich aber beim Erwärmen in einer Sauerstoffatmosphäre. Leitet man einen stark mit Luft verdünnten Chlorstrom durch gekühltes Diäthylphenylphosphin, so erhält man Diäthylphenylphosphindichlorid (S. 783). Mit Schwefel liefert Diäthylphenylphosphin Diäthylphenylphosphinsulfid (S. 784). Tropft man Methyljodid langsam zu Diäthylphenylphosphin, so entsteht Methyldiäthylphenylphosphoniumjodid. — $C_{10}H_{15}P + HCl$. *B.* Man läßt auf Diäthylphenylphosphin solange Chlorwasserstoff einwirken, bis alles fest geworden ist (M.). Krystallinisch. Zersetzt sich in feuchter Luft. — $C_{10}H_{15}P + 2HCl$. *B.* Man läßt auf Diäthylphenylphosphin Chlorwasserstoff einwirken, bis die zunächst entstandene feste Masse (das Monohydrochlorid) gerade wieder flüssig geworden ist (M.). Flüssig. Gibt beim Erhitzen das Monohydrochlorid. — $2C_{10}H_{15}P + 2HCl + PtCl_4$. Gelblicher krystallinischer Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zusammen und erstarrt dann beim Erkalten harzartig.

Diäthylphenylphosphinoxyd $C_{10}H_{15}OP = C_6H_5\cdot P(C_2H_5)_2{:}O$ s. S. 782.

Diäthylphenylphosphindichlorid $C_{10}H_{15}Cl_2P = C_6H_5\cdot P(C_2H_5)_2Cl_2$ s. S. 783.

Diäthylphenylphosphinsulfid $C_{10}H_{15}SP = C_6H_5\cdot P(C_2H_5)_2{:}S$ s. S. 784.

Methyldiäthylphenylphosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}OP = C_6H_5\cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei langsamem Eintropfen von Methyljodid in Diäthylphenylphosphin; es gibt, in wäßr. Lösung mit Silberoxyd behandelt, die freie Base (MICHAELIS, *A.* **181**, 358). — Weiße krystallinische Masse. In Wasser sehr leicht löslich. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (MI.). — Salze. Jodid $C_{11}H_{18}P\cdot I$. F: 108—109° (MEISENHEIMER, LICHTENSTADT, *A.* **449** [1926], 228). Nicht unzersetzt flüchtig (MI.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (MI.). — Chloroplatinat. $2C_{11}H_{18}P\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (MI.).

Triäthylphenylphosphoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}OP = C_6H_5\cdot P(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthylphenylphosphin und Äthyljodid; es liefert bei Behandlung mit Silberoxyd in wäßr. Lösung die freie Base (M., *A.* **181**, 356). — Weiße krystallinische Masse. In Wasser sehr leicht löslich. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Salze. Jodid $C_{12}H_{20}P\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{20}P\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Diphenylphosphin $C_{12}H_{11}P = (C_6H_5)_2PH$. *B.* Entsteht neben Diphenylphosphinigsäure $(C_6H_5)_2PO\cdot OH$ (S. 791) beim Eintröpfeln von Diphenylchlorphosphin (S. 763) in verd. Natronlauge in einer Wasserstoffatmosphäre (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* **15**, 801; vgl. DÖRKEN, *B.* **21**, 1507). Bei längerem Erhitzen von Diphenylchlorphosphin mit Zink im Druckrohr auf 230° entsteht eine Verbindung $(C_6H_5)_2P\cdot ZnCl$ (s. im Artikel Diphenylchlorphosphin), die

bei Behandlung mit Wasser Diphenylphosphin liefert (D., *B.* **21**, 1508). — Stark und unangenehm riechendes Öl (M., G.). Kp: 280° (M., G.). D^{16}: 1,07 (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (D.). Unlöslich in verd. Säuren; löst sich in konz. Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt (M., G.). — Oxydiert sich an der Luft zu Diphenylphosphinigsäure (D.). Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Einw. von Salpetersäure auf Diphenylphosphin oder durch Behandlung desselben mit Chlor und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (M., G.). Liefert mit Methyljodid unter Jodwasserstoffentwicklung Dimethyldiphenylphosphoniumjodid (D.). — $C_{12}H_{11}P + HCl$. Krystallinische Masse. Etwas löslich in Äther; zersetzt sich rasch an der Luft (D.). — $C_{12}H_{11}P + HI$. Krystallinisch. Unbeständig (D.). — $2C_{12}H_{11}P + 2HCl + PtCl_4$. Gelber pulveriger Niederschlag (D.).

Methyldiphenylphosphin $C_{13}H_{13}P = (C_6H_5)_2P\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylchlorphosphin (S. 763) und Dimethylzink in Benzollösung (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 210). — Stark lichtbrechende, durchdringend riechende Flüssigkeit. Kp: 284°; D^{15}: 1,0784. Unlöslich in Äther, mit Alkohol und Benzol leicht mischbar. — Oxydiert sich leicht zu Methyldiphenylphosphinoxyd.

Methyldiphenylphosphinoxyd $C_{13}H_{13}OP = (C_6H_5)_2P(CH_3):O$ s. S. 782.

Dimethyldiphenylphosphoniumhydroxyd $C_{14}H_{17}OP = (C_6H_5)_2P(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyldiphenylphosphin (s. o.) und Methyljodid (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 210), sowie aus Diphenylphosphin (S. 758) und Methyljodid (DÖRKEN, *B.* **21**, 1509). — Salze. Jodid $C_{14}H_{16}P\cdot I$. Nadeln. F: 241°; leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser (M., L.). — Chloroplatinat $2C_{14}H_{16}P\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 218° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser (M., L.).

Äthyldiphenylphosphin $C_{14}H_{15}P = (C_6H_5)_2P\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylchlorphosphin (S. 763) und Diäthylzink in Benzol (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 214). — Stark lichtbrechendes, intensiv riechendes Öl. Kp: 293°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Oxydiert sich leicht unter Abscheidung von Äthyldiphenylphosphinoxyd (S. 782).

Äthyldiphenylphosphinoxyd $C_{14}H_{15}OP = (C_6H_5)_2P(C_2H_5):O$ s. S. 782.

Methyläthyldiphenylphosphoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}OP = (C_6H_5)_2P(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyldiphenylphosphin (s. o.) und Äthyljodid oder aus Äthyldiphenylphosphin (s. o.) und Methyljodid; es gibt mit feuchtem Silberoxyd die freie Base (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 211, 215). — Flüssigkeit. Reagiert stark alkalisch. Zieht Kohlendioxyd an. Schmeckt bitter. — Salze. Jodid $C_{15}H_{18}P\cdot I$. Fächerartige Krystallblätter (aus schwach alkalischer Lösung). Rhombisch (WULFF, *A.* **207**, 215). F: 181°. 1 Tl. löst sich bei 22° in 67,7 Tln. und bei 100° in 2,05 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. — Pikrat $C_{15}H_{18}P\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 86°. Leicht löslich in Alkohol; 1 Tl. löst sich bei 18° in 1033 Tln. Wasser; unlöslich in Äther. — Chloroplatinat $2C_{15}H_{18}P\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 220°. 1 Tl. löst sich bei 19° in 4327,5 Tln. Wasser; unlöslich in Alkohol.

Diäthyldiphenylphosphoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}OP = (C_6H_5)_2P(C_2H_5)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthyldiphenylphosphin (s. o.) und Äthyljodid (M., L., *A.* **207**, 214). — Salze. Jodid $C_{16}H_{20}P\cdot I$. Krystalle. F: 204°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in kaltem. Schmeckt sehr bitter. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{20}P\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus heißem Wasser). F: 218° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

Isoamyldiphenylphosphinoxyd $C_{17}H_{21}OP = (C_6H_5)_2P(C_5H_{11}):O$ s. S. 782.

Triphenylphosphin $C_{18}H_{15}P = (C_6H_5)_3P$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in ein mit dem 3—4-fachen Volumen Äther verdünntes Gemisch von 1 Mol.-Gew. Phosphortrichlorid und 3 Mol.-Gew. Brombenzol (MICHAELIS, REESE, *B.* **15**, 1610). Beim Eintragen von Natrium in eine äther. Lösung von Phenyldichlorphosphin (S. 763) und Brombenzol (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* **15**, 802). Durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (PFEIFFER, PIETSCH, *B.* **37**, 4621; SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675). Durch 4-stündiges Erhitzen von Triphenylarsin (S. 828) mit Phosphor im Druckrohr auf 300° (KRAFFT, NEUMANN, *B.* **34**, 569; vgl. dagegen STEINKOPF, BUCHHEIM, *B.* **54** [1921], 1030). — *Darst.* Man digeriert ein mit dem 4-fachen Vol. wasserfreiem Äther versetztes Gemisch aus 200 g Chlorbenzol und 90 g Phosphortrichlorid mit 50 g dünn geschnittenem Natrium 24 Stunden lang im Wasserbade, gibt noch 100 g Natrium hinzu und erwärmt wieder 24 Stunden lang; dann wird die äther. Lösung abgegossen, der Rückstand wiederholt mit wasserfreiem Äther ausgezogen und alle äther. Lösungen abdestilliert; den Rückstand (a) wäscht man nach dem Erkalten mit kaltem Alkohol, wobei der größte Teil des Triphenylphosphins ungelöst bleibt, der durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Alkohol gereinigt wird. Die beim Waschen des Rückstandes (a) erhaltene alkoh. Lösung, die noch Triphenylphosphin gelöst enthält, wird ver-

dunstet und der Rückstand (b) fraktioniert; was hierbei oberhalb 360° überdestilliert, wird nach dem Erstarren aus Äther + Alkohol umkrystallisiert (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 298). — Durchsichtige geruchlose Tafeln oder Prismen (aus Äther) (M., v. S.). Monoklin (ARZRUNI, *A.* **229**, 300). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1822). F: 79° (M., v. S.). Siedet im indifferenten Gasstrom fast unzersetzt oberhalb 360° (M., G.; M., v. S.). D: 1,194 (M., v. S.). Sehr leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser (M., v. S.). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure (M., v. S.). n_D^{80}: 1,52475 (ZECCHINI, *G.* **24** I, 34, 37). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2483,95 Cal., bei konst. Druck: 2480,7 Cal. (LEMOULT, *C. r.* **149**, 555). — Triphenylphosphin wird durch Behandlung mit Chlor in flüssiges Triphenylphosphindichlorid übergeführt, das durch Einw. von Natronlauge das Hydrat des Triphenylphosphinoxyds (S. 783) liefert (M., G.). Dieselbe Verbindung erhält man durch Behandlung des Triphenylphosphins mit Brom und Natronlauge, sowie mit Kaliumchlorat und Salzsäure (M., v. S.). Durch Auflösen von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure und Eingießen der Lösung in Wasser erhält man eine hellgelbe krystallinische Masse (Gemisch von Triphenylphosphinoxyd-hydrat und seinem Dinitrat?), die beim Liegen an der Luft vollständig in das Triphenylphosphinoxydhydrat übergeht (M., v. S.). Beim Eindampfen von Triphenylphosphin mit rauchender Salpetersäure entsteht das Dinitrat (?) als gelbe, strahlig krystallinische Masse, die bei längerem Stehen über Schwefelsäure und gelöschtem Kalk in das Mononitrat des Triphenylphosphinoxyds (S. 783) übergeht (M., v. S.). Triphenylphosphin liefert mit Salpeterschwefelsäure neben anderen Produkten Tris-[3-nitro-phenyl]-phosphinoxyd (S. 784) (M., v. S.; CHALLENGER, WILKINSON, *Soc.* **125** [1924], 2675). Verbindet sich leicht mit Schwefel zu Triphenylphosphinsulfid (S. 784), mit Selen zu Triphenylphosphinselenid (S. 784) (M., v. S.). Liefert mit Aurichlorid in alkoh. Lösung die Verbindung $C_{18}H_{15}P + AuCl$ (LEVI-MALVANO, *R. A. L.* [5] **17** I, 853). Verbindet sich leicht mit Alkyljodiden zu Alkyltriphenylphosphoniumjodiden (M., v. S.). Gibt mit β-Chlor-äthylalkohol [β-Oxy-äthyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid (S. 761) (MICHAELIS, v. GIMBORN, *B.* **27**, 276). Liefert mit Chloraceton Triphenylacetonylphosphoniumchlorid (S. 761) (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **32**, 1568). Analog reagieren auch andere Monohalogenderivate der Ketone, z. B. ω-Brom-acetophenon (M., K., *B.* **32**, 1566). Beim Erwärmen mit Chloressigsäureäthylester auf 70—75° entsteht [Carbäthoxymethyl]-triphenyl-phosphoniumchlorid (S. 762) (M., v. Gi.). Verbindet sich selbst bei 310° nicht mit Schwefelkohlenstoff (M., v. S.). — $C_{18}H_{15}P + HI$. Nadeln. Schmilzt bei 215°, dabei teilweise in seine Komponenten zerfallend (M., v. S.); löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Jodwasserstoffsäure (D: 1,56); wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt. — $C_{18}H_{15}P + AuCl = [AuP(C_6H_5)_3]Cl$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (L.-M., *R. A. L.* [5] **17** I, 854). *B.* Aus Aurichlorid und Triphenylphosphin in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (L.-M.). Prismen. Schwärzt sich bei 180°; zersetzt sich gegen 230°; sehr leicht löslich in wasserfreiem Benzol, Chloroform, kaltem Pyridin, löslich in Tetrachlorkohlenstoff, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Ammoniak. Wird durch heiße konzentrierte Salpetersäure zersetzt. — $2C_{18}H_{15}P + Au_2SO_4 = [AuP(C_6H_5)_3]_2SO_4$. Farblose Nadeln (L.-M.). — $C_{18}H_{15}P + HgCl_2$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig (M., v. S.). — $2C_{18}H_{15}P + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (M., v. S.). — $2C_{18}H_{15}P + PtCl_4 + 2AuCl = [AuP(C_6H_5)_3]_2PtCl_6$. Gelbliche Prismen (L.-M.).

Triphenylphosphinoxyd $C_{18}H_{15}OP = (C_6H_5)_3PO$ s. S. 783.

Triphenylphosphinsulfid $C_{18}H_{15}SP = (C_6H_5)_3PS$ s. S. 784.

Triphenylphosphinselenid $C_{18}H_{15}PSe = (C_6H_5)_3PSe$ s. S. 784.

Methyltriphenylphosphoniumhydroxyd $C_{19}H_{19}OP = (C_6H_5)_3P(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triphenylphosphin (S. 759) und Methyljodid (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* **15**, 803; M., v. SODEN, *A.* **229**, 310). Das Chlorid bildet sich bei ca. 24-stündigem Erwärmen von Carbäthoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid (S. 762) auf 100° (M., v. GIMBORN, *B.* **27**, 273). — Das Jodid zerfällt beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser oder beim Kochen mit konz. Natronlauge unter Bildung von Methyldiphenylphosphinoxyd (S. 782) und Benzol (M., v. S.). — Salze. Chlorid $C_{19}H_{18}P\cdot Cl + H_2O$. *B.* s. o. Entsteht auch aus dem Jodid durch Behandlung mit Silberchlorid und Wasser (M., v. S.). Krystallinisch. Wird bei 100—110° wasserfrei und schmilzt bei 212—213°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (M., v. S.). — Jodid $C_{19}H_{18}P\cdot I$. Blättchen von bitterem Geschmack (M., v. S.). F: 182—183°; leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser, unlöslich in Äther (M., v. S.). — Chloroplatinat $2C_{19}H_{18}P\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 237—238° (M., v. S.).

Äthyltriphenylphosphoniumjodid $C_{20}H_{20}IP = (C_6H_5)_3P(C_2H_5)I$. *B.* Beim Kochen von Triphenylphosphin mit überschüssigem Äthyljodid (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 311). — Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 164—165°.

Propyltriphenylphosphoniumjodid $C_{21}H_{22}IP = (C_6H_5)_3P(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)I$. *B.* Aus Triphenylphosphin und Propyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (M., v. S., *A.* **229**, 311). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (ARZRUNI, *A.* **229**, 311; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 277). F: 201,5° (M., v. S.).

[γ-Brom-propyl]-triphenyl-phosphoniumbromid $C_{21}H_{21}Br_2P = (C_6H_5)_3P(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br)Br$. *B.* Beim Erwärmen von Triphenylphosphin mit überschüssigem Trimethylenbromid (MICHAELIS, v. GIMBORN, *B.* **27**, 277). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 226—228°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{21}H_{21}BrP \cdot Br + PtCl_4$. Flockiger Niederschlag.

Isopropyltriphenylphosphoniumjodid $C_{21}H_{22}IP = (C_6H_5)_3P[CH(CH_3)_2]I$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylphosphin mit Isopropyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 313). — Tafeln (aus Wasser) mit $2H_2O$; wird bei 100—110° wasserfrei (M., v. S.). Rhombisch(?) (ARZRUNI, *A.* **229**, 314; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 278). F: 191° (M., v. S.).

Isobutyltriphenylphosphoniumjodid $C_{22}H_{24}IP = (C_6H_5)_3P[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]I$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylphosphin mit Isobutyljodid im geschlossenen Rohr auf 120—130° (M., v. S., *A.* **229**, 314). — Blättchen oder Nadeln (aus heißem Wasser). F: 176—177°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Isoamyltriphenylphosphoniumjodid $C_{23}H_{26}IP = (C_6H_5)_3P(C_5H_{11})I$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylphosphin mit Isoamyljodid (M., v. S., *A.* **229**, 315). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 174°.

[β-Oxy-äthyl]-triphenyl-phosphoniumhydroxyd $C_{20}H_{21}O_2P = (C_6H_5)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen auf 100° von 1 Mol.-Gew. Triphenylphosphin mit 1 Mol.-Gew. β-Chlor-äthylalkohol; es gibt mit Silberoxyd und Wasser die freie Base (MICHAELIS, v. GIMBORN, *B.* **27**, 276). — Langsam krystallisierender Sirup. Reagiert stark alkalisch. Zieht Kohlendioxyd aus der Luft an. — Salze. Chlorid $C_{20}H_{20}OP \cdot Cl$. Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 129—130°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Bromid $C_{20}H_{20}OP \cdot Br$. *B.* Aus dem Chlorid und Kaliumbromid oder aus der Base mit Bromwasserstoffsäure (M., v. G.). Kryställchen. F: 114°. — Jodid $C_{20}H_{20}OP \cdot I$ (über H_2SO_4). *B.* Aus dem Chlorid mit Kaliumjodid (M., v. S.). F: 185—186°. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{20}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 222—224° (Zers.).

P.P.P.P'.P'.P'-Hexaphenyl-methylenbisphosphoniumjodid, Methylen-bis-triphenylphosphoniumjodid $C_{37}H_{32}I_2P_2 = [(C_6H_5)_3PI]_2CH_2$. *B.* Man löst Triphenylphosphin in Methylenjodid und verdunstet das überschüssige Methylenjodid (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* **15**, 804; M., v. SODEN, *A.* **229**, 318). — Nädelchen (aus Alkohol oder Äther). — Wird bei 190° gelb und schmilzt bei 230—231° unter Schwärzung (M., G.; M., v. S.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol (M., v. S.).

Dimethyl-phenyl-[α-oxy-benzyl]-phosphoniumchlorid $C_{15}H_{18}OClP = C_6H_5 \cdot PCl(CH_3)_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Dimethylphenylphosphin (S. 757) mit überschüssigem Benzalchlorid, fällt die Lösung mit Äther und löst die ausgeschiedenen Flocken (nicht rein isoliertes Dimethyl-phenyl-[α-chlor-benzyl]-phosphoniumchlorid) in Wasser (HOLLE, *B.* **25**. 1520). Durch Erhitzen von Dimethylphenylphosphin mit Benzaldehyd und Aluminiumchlorid auf 100° und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (H.). — $2C_{15}H_{18}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes Pulver. F: 50°.

Triphenylacetonylphosphoniumhydroxyd $C_{21}H_{21}O_2P = (C_6H_5)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Erwärmen von Triphenylphosphin mit Chloraceton auf dem Wasserbade (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **32**, 1568). — Salze. Chlorid $C_{21}H_{20}OP \cdot Cl$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 237° unter Bräunung. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, etwas schwerer in heißem Benzol, unlöslich in Äther. Geht bei der Einw. von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in die Cycloform (s. u.) über. — Bromid $C_{21}H_{20}OP \cdot Br$. *B.* Aus der Cycloform (s. u.) in alkoh. Lösung mit Bromwasserstoffsäure (M., K.). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 226°. — Pikrat $C_{21}H_{20}OP \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Citronengelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 166°. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{20}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbige Blättchen (aus mit etwas Salzsäure versetztem Alkohol). F: 198°.

Cycloform des Triphenylacetonylphosphoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-propyl]-triphenyl-phosphoniumhydroxyds $C_{21}H_{21}O_2P = (C_6H_5)_3P{<}{\substack{CH_2\\O}}{>}C(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge oder Sodalösung auf Tri-

phenylacetonylphosphoniumchlorid (S. 761) (M., K., *B.* **32**, 1569). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 201°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser. Wird von Säuren zu Triphenylacetonylphosphoniumsalzen gelöst.

Bis-[phenylphosphino-thioformyl]-sulfid $C_{14}H_{12}S_3P_2 = (C_6H_5 \cdot PH \cdot CS)_2S$. *B.* Aus Phenylphosphin und Schwefelkohlenstoff bei 150° (MICHAELIS, DITTLER, *B.* **12**, 339). — Spröde glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. Löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Liefert mit Chlor Phenylthiophosphinsäure-dichlorid $C_6H_5 \cdot PSCl_2$ (S. 807), Phenylorthophosphinsäuretetrachlorid $C_6H_5 \cdot PCl_4$ (S. 804), Thiophosgen und Chlorwasserstoff.

Methylphenylphosphin - P - dithiocarbonsäure - hydroxymethylat und sein Anhydrid $C_9H_{13}OS_2P = (CH_3)_2(C_6H_5)P(OH) \cdot CS_2H$ bezw. $C_9H_{11}S_2P = (CH_3)_2(C_6H_5)P{<}_{S}{>}CS$. *Zur Konstitution vgl.* HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1509. — *B.* *Das Anhydrid entsteht aus* Dimethylphenylphosphin (S. 757) und Schwefelkohlenstoff in Äther (CZIMATIS, *B.* **15**, 2017). — Das Anhydrid bildet rote flimmernde Blättchen; schmilzt unter Zersetzung bei 97°: verflüchtigt sich an der Luft; löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in verd. Säuren und daraus durch Natronlauge fällbar; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (Cz.). Einwirkung von Chlorwasserstoff: Cz. Einw. von Methyljodid: Cz. — Chloroplatinat $2(CH_3)_2(C_6H_5)PCl \cdot CS_2H + PtCl_4$. Hellgelber amorpher Niederschlag. Zersetzt sich schon beim Liegen an der Luft (Cz.).

Diphenylphosphin-P-dithiocarbonsäure $C_{13}H_{11}S_2P = (C_6H_5)_2P \cdot CS_2H$. *B.* Entsteht in Form des Salzes $C_{13}H_{11}S_2P + (C_6H_5)_2PH$ aus Diphenylphosphin (S. 758) und überschüssigem Schwefelkohlenstoff bei 138° (DÖRKEN, *B.* **21**, 1510). — $C_{13}H_{11}S_2P + (C_6H_5)_2PH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 157°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig und in warmem Alkohol.

P.P-Dicyan-phenylphosphin $C_8H_5N_2P = C_6H_5 \cdot P(CN)_2$. *B.* Aus Phenyldichlorphosphin (S. 763) und Silbercyanid bei 150° (MICHAELIS, *A.* **293**, 212). — Dickflüssig. Kp_{20}: 144—145°. Sehr beständig gegen Wasser; löslich in verd. Alkalien, dabei in Phenylphosphinigsäure und Cyanwasserstoff zerfallend.

Carboxymethyl-triphenyl-phosphoniumhydroxyd, Phosphoniumbase des Triphenylphosphorbetains $C_{20}H_{19}O_3P = (C_6H_5)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Anhydrid $C_{20}H_{17}O_2P$ (s. u.) bildet sich bei längerem Stehen von Carbäthoxymethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid mit konz. Natronlauge oder Sodalösung (MICHAELIS, v. GIMBORN, *B.* **27**, 275). — Chloroplatinat $2(C_6H_5)_3PCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.

Inneres Anhydrid, Triphenylphosphorbetain $C_{20}H_{17}O_2P = (C_6H_5)_3P{<}^{CH_2}_{O}{>}CO$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Täfelchen (aus Äther). F: 124—126°; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in Äther (M., v. G., *B.* **27**, 275). Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Triphenylphosphinoxyd-hydrat $(C_6H_5)_3P(OH)_2$ (S. 783) neben Essigsäure (M., v. G.).

Carbäthoxymethyl-triphenyl-phosphoniumhydroxyd $C_{22}H_{23}O_3P = (C_6H_5)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Triphenylphosphin (S. 759) mit Chloressigsäureäthylester auf 70—75° (MICHAELIS, v. GIMBORN, *B.* **27**, 273). — Salze. Chlorid $C_{22}H_{22}O_2P \cdot Cl$. Krystallpulver. F: 90°. Äußerst löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig. Zerfällt bei 172° unter Abspaltung von Triphenylphosphin. Bei längerem Erhitzen auf 90—100° entsteht Methyltriphenylphosphoniumchlorid. Feuchtes Silberoxyd erzeugt Triphenylphosphinoxyd-hydrat (S. 783). — Bromid $C_{22}H_{22}O_2P \cdot Br$. *B.* Aus dem Chlorid, gelöst in wenig Wasser, und Kaliumbromid (M., v. G.). Krystallinisch. F: 147°. — Jodid $C_{22}H_{22}O_2P \cdot I$. Krystallinisch. F: 165—166°. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{22}O_2P \cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol).

P.P.P'.P'-Tetramethyl-P.P'-diphenyl-äthylenbisphosphoniumbromid, Äthylen-bis-[dimethylphenylphosphoniumbromid] $C_{18}H_{26}Br_2P_2 = C_6H_5 \cdot P(CH_3)_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PBr(CH_3)_2 \cdot C_6H_5$. *B.* *Durch Versetzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von* Dimethyl-[β-brom-äthyl]-phenylphosphoniumbromid (S. 758) mit Dimethylphenylphosphin (S. 757) (GLEICHMANN, *B.* **15**, 199). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. 100 Tle. Alkohol lösen bei 21° 2 Tle. Gibt mit Platinchlorid ein tiefrotes, in Wasser fast unlösliches Doppelsalz. Gibt an Silbernitrat alles Brom ab. — $C_{18}H_{26}Br_2P_2 + 4\,Br$. Gelbe luftbeständige Nadeln. F: 171°. Verliert in der Hitze das addierte Brom. — $C_{18}H_{26}Br_2P_2 + 10\,Br$. *B.* Entsteht beim Überleiten von Brom über Äthylen-bis-[dimethylphenylphosphoniumbromid]

(G.). Rotes Pulver. Löst sich in heißem Eisessig; aus der Lösung krystallisiert die Verbindung $C_{18}H_{26}Br_2P_2 + 4Br$.

P.P.P.P'.P'.P'-Hexaphenyl-äthylenbisphosphoniumbromid, Äthylen-bis-[triphenylphosphoniumbromid] $C_{38}H_{34}Br_2P_2 = (C_6H_5)_3PBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PBr(C_6H_5)_3$. *B.* Man löst Triphenylphosphin in Äthylenbromid und verdunstet überschüssiges Äthylenbromid (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* **15**, 804; M., v. SODEN, *A.* **229**, 319). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb des Siedepunkts der konz. Schwefelsäure; schwer löslich in Wasser und Alkohol (M., G.).

P-Chlor-P-methyl-phenylphosphin, Methylphenylchlorphosphin $C_7H_8ClP = C_6H_5 \cdot PCl \cdot CH_3$. Eine Verbindung, der früher diese Konstitution zuerteilt wurde, ist als Verbindung $C_6H_5 \cdot PCl_2 + C_6H_5 \cdot P(CH_3)_2$ (s. u.) eingeordnet.

P-Chlor-diphenylphosphin, Diphenylchlorphosphin $C_{12}H_{10}ClP = (C_6H_5)_2PCl$. *B.* Bei langem Erhitzen von Phenyldichlorphosphin (s. u.) im Druckrohr auf 300° (DÖRKEN, *B.* **21**, 1505; vgl. BROGLIE, *B.* **10**, 628). Durch Einw. von Chlor auf Triphenylphosphin (S. 759) und Destillation des entstandenen Triphenylphosphindichlorids (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 303). Beim Erhitzen von Diphenylquecksilber mit überschüssigem Phenyldichlorphosphin am Kühler auf 220—230° (M., *B.* **10**, 627; M., LINK, *A.* **207**, 208; M., LA COSTE, *B.* **18**, 2109). — Farblose dicke Flüssigkeit. Kp: 320° (M., LI.); Kp_{57}: 210—215° (M., LA C.). D^{15}: 1,2293 (M., LI.). Leicht löslich in Benzol (M., LI.). — Geht an feuchter Luft in Diphenylphosphinigsäure $(C_6H_5)_2PO \cdot OH$ (S. 791) über (M.; M., LI.). Dieselbe Verbindung entsteht durch Oxydation mit Salpetersäure (M., LI.). Diphenylchlorphosphin absorbiert lebhaft Chlor unter Bildung von Diphenylphosphortrichlorid $(C_6H_5)_2PCl_3$ (S. 792) (M.). Mit Wasser oder verd. Natronlauge entstehen Diphenylphosphin und Diphenylphosphinigsäure (M., GLEICHMANN, *B.* **15**, 801). Gibt beim Erhitzen mit Zink im Druckrohr auf 230° die Verbindung $C_{12}H_{10}ClPZn = (C_6H_5)_2P \cdot ZnCl$, die mit Wasser Diphenylphosphin liefert (D.). Verbindet sich mit Benzylchlorid zu Diphenylbenzylphosphindichlorid (S. 787) (M., LA C.; D.).

P.P-Dichlor-phenylphosphin, Phenyldichlorphosphin (Phosphenylchlorid) $C_6H_5Cl_2P = C_6H_5 \cdot PCl_2$. *B.* Entsteht beim Durchleiten der Dämpfe von Phosphortrichlorid und Benzol durch ein hocherhitztes Rohr (MICHAELIS, *A.* **181**, 280), neben anderen Produkten (KÖHLER, *B.* **13**, 1623). Durch 36-stdg. Kochen von 500 g Benzol mit 300 g Phosphortrichlorid und 50 g Aluminiumchlorid (MI., *B.* **12**, 1009). Durch Erhitzen von Diphenylquecksilber mit überschüssigem Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr auf 180° (MI., *A.* **181**, 291). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Raucht an der Luft (MI., *A.* **181**, 293). Kp_{759}: 221,72° bis 223° (korr.) (ZECCHINI, *G.* **24** I, 34); Kp: 224,6° (korr.) (THORPE, *Soc.* **37**, 347). Kp_{57}: 140—142° (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2109). D^{20}: 1,319 (MI., *A.* **181**, 293), D_4^0: 1,3428 (TH.); D_4^7: 1,33507 (Z.). Ausdehnungskoeffizient: TH. Mischt sich in jedem Verhältnis mit Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (MI., *A.* **181**, 293). n_α^7: 1,59870; n_D^7: 1,60533 (Z.). — Zerfällt beim Erhitzen im Druckrohr auf 280—300° in Diphenylchlorphosphin und Phosphortrichlorid (BROGLIE, *B.* **10**, 628; DÖRKEN, *B.* **21**, 1505). Reagiert mit Sauerstoff unter Bildung von Phenylphosphinsäure-dichlorid $C_6H_5 \cdot POCl_2$ (S. 804) (MI., *B.* **6**, 818; *A.* **181**, 301). Verbindet sich mit Chlor zu Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_6H_5 \cdot PCl_4$ (S. 804) (MI., *A.* **181**, 294). Dieselbe Verbindung entsteht auch mit Chlorjod (KÖHLER, *B.* **13**. 1626). Mit Brom entsteht Phenylorthophosphinsäure-dichloriddibromid (S. 804) (MI., *A.* **181**, 298). Phenyldichlorphosphin gibt bei Behandlung mit Bromwasserstoff in der Hitze Phenyldibromphosphin (S. 764) (MI., KÖHLER, *B.* **9**, 519), mit Jodwasserstoff die Verbindung $C_6H_5 \cdot PI_2 + HI$ (S. 764) (MI., *A.* **181**, 342). Gibt bei Einw. von Wasser Phenylphosphinigsäure (S. 791) (MI., ANANOW, *B.* **7**, 1688; MI., *A.* **181**, 303). Einwirkung von Titantetrachlorid und von Antimonpentachlorid auf Phenyldichlorphosphin: K., *B.* **13**, 1626. Einw. von Benzylchlorid in Gegenwart von Zink: MI., GLEICHMANN, *B.* **15**, 1961. Läßt man Acetaldehyd auf Phenyldichlorphosphin einwirken und trägt das Reaktionsprodukt in Wasser ein, so erhält man [α-Oxy-äthyl]-phenyl-phosphinigsäure (S. 792) (MI., *A.* **293**, 221). Phenyldichlorphosphin gibt beim Erhitzen mit Silbercyanid auf 150° P.P-Dicyan-phenylphosphin (S. 762) (MI., *A.* **293**, 212). — Verbindung von Phenyldichlorphosphin mit Dimethylphenylphosphin $C_6H_5 \cdot PCl_2 + C_6H_5 \cdot P(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, LICHTENSTADT, *A.* **449** [1926], 214, 227. *B.* Aus Phenyldichlorphosphin und Dimethylphenylphosphin (S. 757) (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 814). Gelbe krystallinische Masse. F: 160°; zersetzt sich mit Wasser unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (K., MI.; MEI., LI.) in Dimethylphenylphosphin und Phenylphosphinigsäure (MEI., LI.).

P.P-Dirhodan-phenylphosphin $C_8H_5N_2S_2P = C_6H_5 \cdot P(S \cdot CN)_2$ oder P.P-Bis-[thiocarbonyl-amino]-phenylphosphin $C_8H_5N_2S_2P = C_6H_5 \cdot P(N:CS)_2$ oder Gemisch beider. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 2154. — *B.* Aus Phenyldichlor-

phosphin und Silberrhodanid beim Erhitzen auf dem Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **293**, 213). Gelbe ölige Flüssigkeit. Kp_{20}: 205—207° (MI.).

P.P-Dibrom-phenylphosphin, Phenyldibromphosphin (Phosphenylbromid) $C_6H_5Br_2P = C_6H_5 \cdot PBr_2$. *B.* Man leitet trocknen Bromwasserstoff durch zum Sieden erhitztes Phenyldichlorphosphin (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **9**, 519). Aus Phosphortribromid und Diphenylquecksilber (M., K., *B.* **9**, 520). — Flüssig. Kp: 255—257°. — Gibt mit Brom Phenylorthophosphinsäure-tetrabromid $C_6H_5 \cdot PBr_4$ (S. 805). Zersetzt sich mit Wasser heftig in Bromwasserstoff, Phenylphosphinigsäure und wenig Phenylphosphin.

P.P-Dijod-phenylphosphin, Phenyldijodphosphin (Phosphenyljodid) $C_6H_5I_2P = C_6H_5 \cdot PI_2$. *B.* Die Verbindung mit Jodwasserstoff entsteht beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in Phenyldichlorphosphin (MICHAELIS, *A.* **181**, 342). — $C_6H_5I_2P + HI$. Dunkelfarbige Masse. Destilliert unter starker Entwicklung von Jodwasserstoff (M.). Gibt mit absol. Alkohol Äthyljodid, Phenylphosphin, phenylphosphinige Säure und Phenylphosphinsäure (M.; KÖHLER, M., *B.* **10**, 807).

4-Chlor-phenylphosphin $C_6H_6ClP = C_6H_4Cl \cdot PH_2$. *B.* Bei der Destillation von 4-Chlor-phenylphosphinigsäure (S. 793) (MICHAELIS, *A.* **293**, 235). — Krystallmasse von durchdringendem Geruch. F: 17°. Kp: 198—200°. Oxydiert sich an der Luft und auch durch Einw. von Kali zu Chlorphenylphosphinigsäure. — $2C_6H_6ClP + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 270°. Unlöslich in heißem Wasser und heißer konzentrierter Salzsäure.

Diäthyl-[4-chlor-phenyl]-phosphin $C_{10}H_{14}ClP = C_6H_4Cl \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) auf [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) in äther. Lösung und Zersetzung der entstandenen Zinkdoppelverbindung mit Natronlauge (M., *A.* **293**, 236). — Durchdringend riechendes Öl. Kp: 255—257°.

Methyl-diäthyl-[4-chlor-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{11}H_{17}ClIP = C_6H_4Cl \cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-[4-chlor-phenyl]-phosphin und Methyljodid (M., *A.* **293**, 236). — An der Luft zerfließliches Pulver. F: 97—98°.

P.P.4-Trichlor-phenylphosphin, [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin $C_6H_4Cl_3P = C_6H_4Cl \cdot PCl_2$. *B.* Aus 150 g Chlorbenzol, 200 g Phosphortrichlorid und 30 Tln. Aluminiumchlorid (M., *A.* **293**, 223). — Schwach rauchendes Öl. Kp: 253—255°. D^{17}: 1,425.

4-Brom-phenylphosphin $C_6H_6BrP = C_6H_4Br \cdot PH_2$. *B.* Durch Destillation von 4-Brom-phenylphosphinigsäure (S. 793) (M., *A.* **293**, 245). — Krystallmasse. F: 40°. Kp: 195—196°.

Diäthyl-[4-brom-phenyl]-phosphin $C_{10}H_{14}BrP = C_6H_4Br \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Diäthylzink auf [4-Brom-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (M., *A.* **293**, 246). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 265°. — $2C_{10}H_{14}BrP + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Methyl-diäthyl-[4-brom-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{11}H_{17}BrIP = C_6H_4Br \cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-[4-brom-phenyl]-phosphin und Methyljodid in Äther (M., *A.* **293**, 246). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Triäthyl-[4-brom-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{12}H_{19}BrIP = C_6H_4Br \cdot P(C_2H_5)_3I$. *B.* Aus Diäthyl-[4-brom-phenyl]-phosphin und Äthyljodid (M., *A.* **293**, 247). — Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 165°.

P.P-Dichlor-4-brom-phenylphosphin, [4-Brom-phenyl]-dichlorphosphin $C_6H_4Cl_2BrP = C_6H_4Br \cdot PCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von 150 g Brombenzol mit 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid (M., *A.* **293**, 237). — Flüssig. Kp: 271—272°. D^{15}: 1,6895.

2. Phosphine C_7H_9P.

1. ***o-Tolylphosphin*** $C_7H_9P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$.

Diäthyl-o-tolyl-phosphin $C_{11}H_{17}P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus o-Tolyl-dichlorphosphin (S. 765) und Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) (MICHAELIS, *A.* **293**, 211, 302). — Durchdringend unangenehm riechendes Öl. Kp: 263°.

Methyl-diäthyl-o-tolyl-phosphoniumjodid $C_{12}H_{20}IP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-o-tolyl-phosphin und Methyljodid (M., *A.* **293**, 211, 302). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 98°.

Triäthyl-o-tolyl-phosphoniumjodid $C_{13}H_{22}IP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_3I$. *B.* Aus Diäthyl-o-tolyl-phosphin und Äthyljodid (M., *A.* **293**, 211, 302). — F: 162°.

P.P-Dichlor-o-tolylphosphin, o-Tolyl-dichlorphosphin $C_7H_7Cl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von Di-o-tolyl-quecksilber (S. 947) mit einem großen Überschuß von Phosphortrichlorid im Einschlußrohr auf 180—190° (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 212; M., *A.* **293**, 292). — Erstarrt noch nicht bei —20° (M., P.). Kp: 244° (M., P.; M.). $D^{18,5}$: 1,3067 (M.). — Liefert mit Chlor o-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_7H_7 \cdot PCl_4$ (S. 808) (M., P.). Gibt bei der Zersetzung mit Wasser o-Tolylphosphinigsäure (S. 794) (M., P.).

2. ***m-Tolylphosphin*** $C_7H_9P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$.

P.P-Dichlor-m-tolylphosphin, m-Tolyl-dichlorphosphin $C_7H_7Cl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Aus *Di-m-tolyl-quecksilber (S. 947) und der 10-fachen Menge Phosphortrichlorid* bei 200° (MICHAELIS, *A.* **293**, 303). — Flüssigkeit. Kp: 235°. D^{22}: 1,282. — Gibt mit Chlor m-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_7H_7 \cdot PCl_4$ (S. 808). Zersetzt sich leicht mit Wasser unter Bildung von m-Tolylphosphinigsäure (S. 794).

3. ***p-Tolylphosphin*** $C_7H_9P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$. *B.* Bei der Destillation von p-Tolylphosphinigsäure (S. 794) im Kohlensäurestrome (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 233). — Stark riechende Flüssigkeit, die Kopfschmerzen und Nasenbluten verursacht. Erstarrt bei —7° krystallinisch und schmilzt dann bei +4°. Kp: 178°. Oxydiert sich energisch an der Luft zu p-Tolylphosphinigsäure. Unlöslich in konz. Salzsäure. — $C_7H_9P + HI$. Nadeln (aus rauchender Jodwasserstoffsäure). Sublimiert im Kohlensäurestrome bei 340° in Würfeln. Zerfließt rasch an der Luft.

Dimethyl-p-tolyl-phosphin $C_9H_{13}P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)_2$. *B.* Aus p-Tolyl-dichlorphosphin (S. 769) und Dimethylzink (Bd. IV, S. 671) in Gegenwart von Benzol (CZIMATIS, *B.* **15**, 2014). — Unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei —10° noch nicht erstarrt (Cz., *B.* **15**, 2014). Kp: 210° (Cz., *B.* **15**, 2014). Löslich in Säuren (Cz., *B.* **15**, 2015). — Oxydiert sich nicht an der Luft, wird aber von Quecksilberoxyd in Dimethyl-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 784) übergeführt (Cz., *B.* **15**, 2015; MICHAELIS, *A.* **293**, 283). Gibt mit Methyljodid Trimethyl-p-tolylphosphoniumjodid (s. u.) (Cz., *B.* **15**, 2015). Liefert mit Methylenjodid in äther. Lösung Dimethyl-jodmethyl-p-tolyl-phosphoniumjodid (S. 767), mit Äthylenbromid das Dimethyl-[β-brom-äthyl]-p-tolyl-phosphoniumbromid (s. u.) (Cz., *J.* **1883**, 1307). Addiert Chloressigsäure unter Bildung von Dimethyl-carboxymethyl-p-tolyl-phosphoniumchlorid (S. 768), Chloressigsäureäthylester unter Bildung des entsprechenden Esters (S. 768) (M.). Vereinigt sich mit Schwefelkohlenstoff in äther. Lösung zum Anhydrid des Methyl-p-tolyl-phosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxymethylats $(CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P\!<\!\!{}_{S}\!\!>\!CS$ (S. 768) (Cz., *B.* **15**, 2017; vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1508).

Dimethyl-p-tolyl-phosphinoxyd $C_9H_{13}OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)_2{:}O$ s. S. 784.

Trimethyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Zufügen von Methyljodid zu einer äther. Lösung von Dimethyl-p-tolyl-phosphin (s. o.); es gibt bei Behandlung mit Silberoxyd und Wasser die freie Base (CZIMATIS, *B.* **15**, 2015). — Stark basische, hygroskopische Masse (Cz., *B.* **15**, 2015). — Das Chlorid liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei 55° Trimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphoniumchlorid (S. 779) (MICHAELIS, Cz., *B.* **15**, 2019). — Chlorid. Krystallinisch, sehr hygroskopisch (M., Cz.). — Jodid $C_{10}H_{16}P \cdot I$. Nadeln. F: 255° (Cz., *B.* **15**, 2015). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther (Cz., *B.* **15**, 2015). — Perjodid $C_{10}H_{16}P \cdot I_3$. Stahlblaue Rauten (aus heißem Alkohol). F: 107° (Cz., *J.* **1883**, 1305). Schwer löslich in Äther und Benzol (Cz., *B.* **15**, 2016). — Chloroplatinat $2C_{10}H_{16}P \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe, ziemlich schwer lösliche Blättchen. F: 230° (Cz., *B.* **15**, 2015).

Dimethyl-[β-brom-äthyl]-p-tolyl-phosphoniumbromid $C_{11}H_{17}Br_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2Br)Br$. *B.* Aus Dimethyl-p-tolyl-phosphin (s. o.) und Äthylenbromid (CZIMATIS, *J.* **1883**, 1307). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 194°. 100 Tle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 6,8 Tle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Beim kurzen Kochen *mit Silberoxyd und Wasser entsteht das Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-p-tolyl-phosphonium*-hydroxyd (S. 767). — Perbromid $C_{11}H_{17}BrP \cdot Br_3$. Gelbroter Niederschlag. F: 95°.

Diäthyl-p-tolyl-phosphin $C_{11}H_{17}P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus p-Tolyl-dichlorphosphin (S. 769) und Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) (CZIMATIS, *B.* **15**, 2016). — Kp: 240° (Cz.). — Gibt bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd Diäthyl-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 784) (MICHAELIS, *A.* **293**, 290). Addiert Methyljodid unter Bildung von Methyl-diäthyl-p-tolylphosphoniumjodid (S. 766) (Cz.), Chloraceton unter Bildung von Diäthyl-p-tolyl-acetonyl-

phosphoniumchlorid (S. 767) (M., *A.* **315**, 91), Chloressigsäure unter Bildung von [Carboxymethyl]-diäthyl-p-tolyl-phosphoniumchlorid (S. 768), Chloressigsäureäthylester unter Bildung von Carbäthoxymethyl-diäthyl-p-tolyl-phosphoniumchlorid (S. 769) (M., *A.* **293**, 290).

Diäthyl-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{11}H_{17}OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_2 : O$ s. S. 784.

Methyl-diäthyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3) \cdot (C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) und Methyljodid (Cz., *B.* **15**, 2016). — Jodid $C_{12}H_{20}P \cdot I$. Nadeln. F: 137°. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

Triäthyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) und Äthyljodid (Cz., *J.* **1883**, 1306). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{22}P \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. F: 217°. In Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer löslich.

Äthyl-phenyl-p-tolyl-phosphin $C_{15}H_{17}P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin (S. 769) und Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) (Michaelis *A.* **315**, 60). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 340°. Leicht löslich in konzentrierter, schwer in verdünnter Salzsäure. — $2 C_{15}H_{17}P + 2 HCl + PtCl_4$. Nadelförmige Krystalle.

Methyl-äthyl-phenyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthyl-phenyl-p-tolyl-phosphin (s. o.) und Methyljodid in äther. Lösung (M., *A.* **315**, 61). — Jodid $C_{16}H_{20}P \cdot I$. Nädelchen. F: 138°. — Chloroplatinat $2 C_{16}H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

Diphenyl-p-tolyl-phosphin $C_{19}H_{17}P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_6H_5)_2$. *B.* Bei 12-stündigem Kochen einer äther. Lösung von Diphenylchlorphosphin (S. 763) und 4-Brom-toluol mit Natrium in einer Kohlendioxydatmosphäre (Dörken, *B.* **21**, 1511). — Prismen (aus Alkohol). F: 68°. Sehr leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol. Löst sich leicht in konz. Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Wird durch Einw. von Brom und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge in Diphenyl-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 785) übergeführt. Liefert mit Schwefel Diphenyl-p-tolyl-phosphinsulfid (S. 785).

Diphenyl-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{19}H_{17}OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_6H_5)_2 : O$ s. S. 785.

Diphenyl-p-tolyl-phosphinsulfid $C_{19}H_{17}SP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(C_6H_5)_2 : S$ s. S. 785.

Methyl-di-p-tolyl-phosphin $C_{15}H_{17}P = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P \cdot CH_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-chlorphosphin (S. 769) und Dimethylzink (Bd. IV, S. 671) (Michaelis, *A.* **315**, 57, 69). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet bei etwa 345°.

Methyl-di-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{15}H_{17}OP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P(CH_3) : O$ s. S. 785.

Phenyl-di-p-tolyl-phosphin $C_{20}H_{19}P = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von 1 Mol.-Gew. Phenyldichlorphosphin (S. 763) und 2 Mol.-Gew. 4-Brom-toluol mit Natrium in äther. Lösung (Dörken, *B.* **21**, 1512). — Krystalle (aus Äther-Alkohol). F: 57°. Leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol.

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphin $C_{20}H_{18}ClP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin (S. 764) und 4-Brom-toluol in äther. Lösung durch Einw. von Natrium (Michaelis, *A.* **315**, 93). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol. — Gibt bei Behandlung mit Brom und Natronlauge [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 785). Addiert Schwefel und Selen unter Bildung von [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinsulfid bezw. -selenid (S. 785). Liefert mit Methyljodid Methyl-[4-chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphoniumjodid (s. u.).

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{20}H_{18}OClP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P(C_6H_4Cl) : O$ s. S. 785.

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinsulfid $C_{20}H_{18}ClSP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P(C_6H_4Cl) : S$ s. S. 785.

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinselenid $C_{20}H_{18}ClPSe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P \cdot (C_6H_4Cl) : Se$ s. S. 785.

Methyl-[4-chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{21}H_{22}OClP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P(CH_3)(C_6H_4Cl) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphin (s. o.) und Methyljodid (Michaelis, *A.* **315**, 95). — Beim Erhitzen des Jodids mit Kalilauge entsteht Methyl-di-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 785). — Chlorid $C_{21}H_{21}ClP \cdot Cl + 4H_2O$. F: 72°. — Jodid $C_{21}H_{21}ClP \cdot I + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat. Rotgelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 235° (Zers.).

Äthyl-[4-chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphoniumjodid $C_{22}H_{23}ClIP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2P \cdot (C_2H_5)(C_6H_4Cl)I$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphin (s. o.) und Äthyljodid (M., *A.* **315**, 96). — Nadeln. F: 176,5°.

Tri-p-tolyl-phosphin $C_{21}H_{21}P = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P$. *B.* Man löst 100 g 4-Brom-toluol und 35—40 g Phosphortrichlorid im 4-fachen Volumen völlig wasserfreien Äthers, fügt 60 g fein geschnittenes Natrium hinzu und erhitzt unter Rückfluß und Abhaltung von Feuchtigkeit 48 Stunden im Dampfbade; nach weiteren 6 Stunden filtriert man den Äther ab, verdunstet ihn und krystallisiert den Rückstand aus heißem Alkohol um (M., *A.* **315**, 79). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol, in Chloroform und Eisessig. — Schwach basisch. Gibt bei Behandlung mit Brom und Natronlauge Tri-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 785). Liefert mit Salpeterschwefelsäure Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd (S. 785). Addiert Schwefel und Selen unter Bildung von Tri-p-tolyl-phosphinsulfid bezw. -selenid (S. 785). Gibt mit Methyljodid Methyl-tri-p-tolyl-phosphoniumjodid (s. u.). Liefert beim Erwärmen mit Chloraceton Tri-p-tolyl-acetonyl-phosphoniumchlorid (S. 768). Gibt mit Chloressigsäure-äthylester Carbäthoxymethyl-tri-p-tolyl-phosphoniumchlorid (S. 769). — $C_{21}H_{21}P + HgCl_2$. Weißer Niederschlag.

Tri-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{21}H_{21}OP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3PO$ s. S. 785.

Tri-p-tolyl-phosphinsulfid $C_{21}H_{21}SP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3PS$ s. S. 785.

Tri-p-tolyl-phosphinselenid $C_{21}H_{21}PSe = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3PSe$ s. S. 785.

Methyl-tri-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}OP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 10 Tln. Tri-p-tolyl-phosphin (s. o.) mit 5 Tln. Methyljodid auf dem Dampfbad (MICHAELIS, *A.* **315**, 83). — Beim Erhitzen des Jodids mit konz. Kalilauge entstehen Toluol und Methyl-di-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 785). — Chlorid $C_{22}H_{24}P \cdot Cl + 2H_2O$. Blätter (aus Alkohol). F: 80°. — Jodid $C_{22}H_{24}P \cdot I$. Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit $1H_2O$, aus Alkohol in Säulen mit $1C_2H_6O$. Schmilzt bei 108°. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{24}P \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 245°.

Äthyl-tri-p-tolyl-phosphoniumjodid $C_{23}H_{26}IP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P(C_2H_5)I$. *B.* Beim Erhitzen von Tri-p-tolyl-phosphin (s. o.) mit Äthyljodid im Einschlußrohr auf 100° (M., *A.* **315**, 85). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 185°.

Propyl-tri-p-tolyl-phosphoniumjodid $C_{24}H_{28}IP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)I$. *B.* Beim Erhitzen von Tri-p-tolyl-phosphin (s. o.) mit Propyljodid im Einschlußrohr auf 100° (M., *A.* **315**, 85). — Nadeln. F: 182°.

Isopropyl-tri-p-tolyl-phosphoniumjodid $C_{24}H_{28}IP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P[CH(CH_3)_2]I$. *B.* Beim Erhitzen von Tri-p-tolyl-phosphin (s. o.) mit Isopropyljodid im Einschlußrohr auf 100° (M., *A.* **315**, 85). — Nadeln. F: 184°.

Isobutyl-tri-p-tolyl-phosphoniumjodid $C_{25}H_{30}IP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]I$. *B.* Beim Erhitzen von Tri-p-tolyl-phosphin (s. o.) mit Isobutyljodid im Einschlußrohr auf 100° (M., *A.* **315**, 85). — F: 104°.

Dimethyl-[β-oxy-äthyl]-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Man kocht Dimethyl-[β-brom-äthyl]-p-tolyl-phosphoniumbromid (S. 765) mit Silberoxyd und Wasser (CZIMATIS, *J.* **1883**, 1308). — Dicke, hygroskopische Flüssigkeit. Reagiert stark basisch und zieht aus der Luft begierig Kohlensäure an. — Chloroplatinat $2C_{11}H_{18}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

Dimethyl-jodmethyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{10}H_{16}OIP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)_2(CH_2I) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) und Methylenjodid (CZIMATIS, *J.* **1883**, 1307). — Jodid $C_{10}H_{15}IP \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 158—159°. Leicht löslich in heißem Wasser und in warmem Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat. $2C_{10}H_{15}IP \cdot Cl + PtCl_4$. Gelb, krystallinisch.

Diäthyl-p-tolyl-acetonyl-phosphoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}O_2P = (C_2H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Diäthyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) auf Chloraceton (Bd. I, S. 653) in äther. Lösung (MICHAELIS, *A.* **315**, 91). — Chlorid $C_{14}H_{22}OP \cdot Cl$. Öl. — Pikrat $C_{14}H_{22}OP \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 127°. — Chloroplatinat $2C_{14}H_{22}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 178°.

Cycloform des Diäthyl-p-tolyl-acetonyl-phosphoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des Diäthyl-[β.β-dioxy-propyl]-p-tolyl-phosphoniumhydroxyds $C_{14}H_{23}O_2P = (C_2H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P{<}{\overset{CH_2}{\underset{O}{}}}{>}C(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Diäthyl-p-tolyl-acetonyl-phosphoniumchlorid in alkoh. Lösung mit Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **315**, 91). — F: 75°. Sehr hygroskopisch.

Tri-p-tolyl-acetonyl-phosphoniumhydroxyd $C_{24}H_{27}O_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Tri-p-tolylphosphin (S. 767) und Chloraceton (Bd. I, S. 653) im Einschlußrohr auf 85° (M., *A.* **315**, 87). — Bei der Oxydation des Chlorids mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung entstehen Tri-p-tolyl-phosphin, Essigsäure, Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff. — Chlorid $C_{24}H_{26}OP \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol + wenig Äther). Schmilzt bei 245° unter Bräunung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther. — Bromid $C_{24}H_{26}OP \cdot Br$. *B.* Aus dem Chlorid beim Kochen mit Kaliumbromid in alkoholisch-wäßriger Lösung (M.). Schmilzt bei 210° unter Bräunung. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser. — Jodid $C_{24}H_{26}OP \cdot I$. *B.* Aus dem Chlorid beim Kochen mit Kaliumjodid in alkoholisch-wäßriger Lösung (M.). Nädelchen. F: 189°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Nitrat $C_{24}H_{26}OP \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus dem Chlorid mit verd. Salpetersäure (M.). Krystalle (aus verd. Alkohol). — Chloroaurat $C_{24}H_{26}OP \cdot Cl + AuCl_3$. Nädelchen. F: 164°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{26}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Schmilzt bei 220° unter Bräunung. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Cycloform des Tri-p-tolyl-acetonyl-phosphoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-propyl]-tri-p-tolyl-phosphoniumhydroxyds $C_{24}H_{27}O_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3P{<}{CH_2 \atop O}{>}C(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung des Tri-p-tolyl-acetonyl-phosphoniumchlorids mit Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **315**, 88). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Äther.

Methyl-p-tolyl-phosphin-P-dithiocarbonsäure-hydroxymethylat und sein Anhydrid $C_{10}H_{15}OS_2P = (CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P(OH) \cdot CS_2H$ bezw. $C_{10}H_{13}S_2P = (CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P{<}S{>}CS$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1508. — *B.* Das Anhydrid entsteht aus Dimethyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) und Schwefelkohlenstoff in äther. Lösung (CZIMATIS, *B.* **15**, 2017). — Das Anhydrid bildet hellrote Blättchen; F: 110° (Cz.). — Liefert mit Methyljodid unter Abscheidung von Schwefelkohlenstoff Trimethyl-p-tolyl-phosphoniumjodid (S. 765) (Cz.). — Chloroplatinat $2(CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)PCl \cdot CS_2H + PtCl_4$ (Cz.).

P.P-Dicyan-p-tolylphosphin $C_9H_7N_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(CN)_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. p-Tolyl-dichlorphosphin (S. 769) und 2 Mol.-Gew. Silbercyanid (MICHAELIS, *A.* **293**, 261). — Hellgelbes Öl. Kp_{50}: 145°.

Dimethyl-carboxymethyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd, Phosphoniumbase des Dimethyl-p-tolyl-phosphorbetains $C_{11}H_{17}O_3P = (CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Eintragen von Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) in eine äther. Lösung von Dimethyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) (M., *A.* **293**, 289). — Chlorid $C_{11}H_{16}O_2P \cdot Cl$. Krystallinisch. F: 172° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{11}H_{16}O_2P \cdot Cl + PtCl_4$. Fleischfarbene Nädelchen. F: 220°.

Inneres Anhydrid, Dimethyl-p-tolyl-phosphorbetain $C_{11}H_{15}O_2P = (CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P{<}{CH_2 \atop O}{>}CO$. *B.* Aus Dimethyl-carbäthoxymethyl-p-tolyl-phosphonium-chlorid (s. u.) beim Behandeln in wäßr. Lösung mit Silberoxyd oder beim Eindampfen mit Soda (M., *A.* **293**, 289). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 206°.

Dimethyl-carbäthoxymethyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{21}O_3P = (CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Hinzufügen der berechneten Menge Chloressigester (Bd. II, S. 197) zu einer äther. Lösung von Dimethyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) (M., *A.* **293**, 288). — Chlorid $C_{13}H_{20}O_2P \cdot Cl$. Ziemlich hygroskopisches Krystallpulver. F: 153°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{20}O_2P \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 200°.

Carboxymethyl-diäthyl-p-tolyl-phosphoniumhydroxyd, Phosphoniumbase des Diäthyl-p-tolyl-phosphorbetains $C_{13}H_{21}O_3P = (C_2H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) und Diäthyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) (M., *A.* **293**, 290). — Chlorid $C_{13}H_{20}O_2P \cdot Cl$. Krystalle. F: 96°. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{20}O_2P \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 157°.

Inneres Anhydrid, Diäthyl-p-tolyl-phosphorbetain $C_{13}H_{19}O_2P = (C_2H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)P{<}{CH_2 \atop O}{>}CO$. *B.* Aus Carbäthoxymethyl-diäthyl-p-tolyl-phosphonium-chlorid (S. 769) beim Behandeln mit Silberoxyd in wäßr. Lösung oder beim Eindampfen mit Soda (M., *A.* **293**, 291). — Glasige, sehr hygroskopische Masse.

Carbäthoxymethyl - diäthyl - p - tolyl - phosphoniumhydroxyd $C_{15}H_{25}O_3P$ = $(C_2H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)P(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Chloressigsäure-äthylester (Bd. II, S. 197) und Diäthyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) (M., *A.* **293**, 290). — Chlorid $C_{15}H_{24}O_2P\cdot Cl$. Nicht erstarrende Flüssigkeit.

Inneres Anhydrid des Carboxymethyl - tri - p - tolyl - phosphoniumhydroxyds, Tri-p-tolyl-phosphorbetain $C_{23}H_{23}O_2P = (CH_3\cdot C_6H_4)_3P{<}{}^{CH_2}_{O}{>}CO$. *B.* Aus Carbäthoxymethyl-tri-p-tolyl-phosphoniumchlorid (s. u.) mit Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **315**, 86). — Krystalle (aus Äther). F: 145°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

Carbäthoxymethyl-tri-p-tolyl-phosphoniumchlorid $C_{25}H_{28}O_2ClP = (CH_3\cdot C_6H_4)_3PCl\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-phosphin (S. 767) und Chloressigsäureäthylester beim Erwärmen im Wasserbade nicht über 70° (M., *A.* **315**, 85). — Krystallinisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin $C_{13}H_{12}ClP = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PCl\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 1—2-stündigem Erhitzen von 30 g p-Tolyl-dichlorphosphin (s. u.) mit 35 g Diphenylquecksilber (S. 946) auf 270° (M., *A.* **315**, 59). — Unangenehm riechende, ölige, bei starkem Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedet bei etwa 340°. — Gibt mit Chlor Phenyl-p-tolyl-orthophosphinigsäure-trichlorid (S. 795).

Di-p-tolyl-chlorphosphin $C_{14}H_{14}ClP = (CH_3\cdot C_6H_4)_2PCl$. *B.* Aus p-Tolyl-dichlorphosphin (s. u.) und Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) beim Erhitzen (M., *A.* **315**, 63). — Ölige Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrt. Kp: 345—350°.

P.P-Dichlor-p-tolylphosphin, p-Tolyl-dichlorphosphin $C_7H_7Cl_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PCl_2$. *B.* Neben anderen Produkten, bei 36-stdg. Erhitzen von 150 g Toluol, 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid am Rückflußkühler (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 206). Beim Erhitzen von Phosphortrichlorid mit Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) auf 220—230° im Einschlußrohr (M., P., *A.* **212**, 211). — Blätterig krystallinische Masse. F: 25°; Kp: 245° (M., P.). Raucht schwach an der Luft (M., P.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (M., P.). — Liefert bei der Einw. von Chlor p-Tolyl-orthophosphinsäure-tetrachlorid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot PCl_4$ (S. 810) (M., P.; vgl. LINDNER, TSCHEMERNIGG, *M.* **53/54** [1929], 267). Gibt bei der Zersetzung mit Wasser oder Alkohol p-Tolylphosphinigsäure (S. 794) (M., P.). -Einw. von Benzylchlorid in Gegenwart von Zink auf p-Tolyl-dichlorphosphin: M., GLEICHMANN, *B.* **15**, 1963. p-Tolyl-dichlorphosphin liefert mit Diäthylzink Diäthyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) (CZIMATIS, *B.* **15**, 2016). Gibt mit Silbercyanid P.P-Dicyan-p-tolyl-phosphin (S. 768) (M., *A.* **293**, 261).

P.P-Dirhodan-p-tolylphosphin $C_9H_7N_2S_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(S\cdot CN)_2$ oder P.P-Bis-[thiocarbonyl-amino]-p-tolylphosphin $C_9H_7N_2S_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(N{:}CS)_2$ oder Gemisch beider. Zur Konstitution vgl. DIXON, TAYLOR, *Soc.* **93**, 2154. — *B.* Aus p-Tolyl-dichlorphosphin (s. o.) und Silberrhodanid beim Erhitzen auf dem Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **293**, 261). — Rötlichgelbe Flüssigkeit. Kp_{40}: 237—240°.

P.P.3-Trichlor-4-methyl-phenylphosphin, [3-Chlor-4-methyl-phenyl]-dichlorphosphin $C_7H_6Cl_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-toluol und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (MELCHIKER, *B.* **31**, 2915). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 265—266°. D^{22}: 1,373.

CH_3 / Cl / PCl_2

Dimethyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_9H_{12}O_3NP = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot P(CH_3)_2{:}O$ s. S. 785.

Diäthyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{11}H_{16}O_3NP = CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot P(C_2H_5)_2{:}O$ s. S. 785.

Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3P = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)]_3PO$ s. S. 785.

4. ***Benzylphosphin*** $C_7H_9P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot PH_2$. *B.* Neben Dibenzylphosphin (S. 770), Tribenzylphosphin (S. 771) und anderen Produkten, bei 6-stdg. Erhitzen von Benzylchlorid mit Phosphoniumjodid und Zinkoxyd auf 120° (A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 101; LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **35**, 540; *Soc.* **58**, 767; *B.* **24** Ref., 365). — Charakteristisch riechende Flüssigkeit; raucht stark an der Luft (A. W. Ho.; L., B.).

Kp: 180° (A. W. Ho.), 180—183° (L., B.). Unlöslich in Wasser und darin untersinkend, leicht löslich in Alkohol und Äther (A. W. Ho.). – Oxydiert sich lebhaft an der Luft (A. W. Ho.) unter Bildung von Benzylphosphinigsäure (S. 796), Benzylphosphinsäure (S. 811) und Phosphorsäure (L., B.). Einw. von Schwefel auf Benzylphosphin: L., B. — $C_7H_9P + HBr$. Sehr zerfließliches Krystallpulver (L., B.). — $C_7H_9P + HI$. Schneeweiße Schuppen. Wird von Wasser schnell zersetzt (A. W. Ho.).

Diäthylbenzylphosphin $C_{11}H_{17}P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Triäthylbenzylphosphoniumchlorid (s. u.) (COLLIE, *Soc.* **53**, 723; *Philos. Magazine* [5] **24**, 29; *J.* **1887**, 1927). — Flüssig. Kp: 250—255°. Raucht stark an der Luft. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Diäthylbenzylphosphinoxyd (S. 785). Verbindet sich mit Benzylchlorid zu Diäthyldibenzylphosphoniumchlorid (S. 771). — $C_{11}H_{17}P + HCl$. Löslich in Wasser. Siedet unzersetzt bei 325—330°.

Diäthylbenzylphosphinoxyd $C_{11}H_{17}OP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_2{:}O$ s. S. 785.

Triäthylbenzylphosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}OP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von Triäthylphosphin (Bd. IV, S. 582) mit überschüssigem Benzylchlorid (COLLIE, *Soc.* **53**, 723; *Philos. Magazine* [5] **24**, 28; *J.* **1887**, 1926). Das Chlorid entsteht ferner durch Erhitzen von Triäthylphosphin mit Benzalchlorid in Alkohol auf 100—130° (A. W. HOFMANN, *A. Spl.* **1**, 323). Die freie Base entsteht durch Versetzen der wäßr. Lösung des Chlorids mit frisch gefälltem Silberoxyd oder durch Behandeln des Sulfats mit Bariumhydroxyd (C., *Philos. Magazine* [5] **24**, 31; *J.* **1887**, 1927). — Sehr zerfließliche Nadeln. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch und absorbiert leicht Kohlendioxyd (C., *Philos. Magazine* [5] **24**, 31). — Zersetzt sich beim Erhitzen über 100° unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd (Bd. IV, S. 592) und Toluol (C., *Philos. Magazine* [5] **24**, 31; *J.* **1887**, 1927). Das Chlorid zerfällt oberhalb 360° in Äthylen und salzsaures Diäthylbenzylphosphin (C., *Soc.* **53**, 723; *Philos. Magazine* [5] **24**, 29; *J.* **1887**, 1927). Die übrigen Salze liefern bei der trocknen Destillation Triäthylphosphinoxyd neben anderen Produkten (C., *Philos. Magazine* [5] **24**, 32; *J.* **1887**, 1927). — Salze: C., *Philos. Magazine* [5] **24**, 29; *J.* **1887**, 1926. Chlorid $C_{13}H_{22}P \cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol durch Äther). F: 178° bis 180° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Bromid $C_{13}H_{22}P \cdot Br$. Nadeln. — Sulfat. Zerfließliche Krystalle. — Carbonat $C_{13}H_{22}P \cdot O \cdot CO_2H$. Krystallinisch. — Acetat. Sehr leicht zerfließliche Masse. — Oxalat. Krystalle.

Diphenylbenzylphosphinoxyd $C_{19}H_{17}OP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_5)_2{:}O$ s. S. 786.

Diphenylbenzylphosphindichlorid $C_{19}H_{17}Cl_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_5)_2Cl_2$ s. S. 787.

Triphenylbenzylphosphoniumhydroxyd $C_{25}H_{23}OP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Triphenylphosphin (S. 759) mit Benzylchlorid (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 320). — Das Chlorid zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Toluol und Triphenylphosphinoxyd. — Chlorid $C_{25}H_{22}P \cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Wird bei 100—130° wasserfrei und schmilzt dann, rasch erhitzt, bei 287—288°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Bromid $C_{25}H_{22}P \cdot Br$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 274—275°. Leicht löslich in Alkohol. — Jodid $C_{25}H_{22}P \cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 253°. Wenig löslich in Wasser. — Nitrat $C_{25}H_{22}P \cdot O \cdot NO_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 203°. 1 Tl. löst sich bei 15° in 304,27 Tln. Wasser. — Dichromat $(C_{25}H_{22}P)_2Cr_2O_7$. Rote Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. — Rhodanid $C_{25}H_{22}P \cdot SCN$. Nadeln (aus Wasser). F: 189°. Schwierig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat $C_{25}H_{22}P \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 148°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethyl-p-tolyl-benzyl-phosphoniumchlorid $C_{16}H_{20}ClP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(CH_3)_2 \cdot (C_6H_4 \cdot CH_3)Cl$. *B.* Durch Erwärmen von Dimethyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) mit Benzylchlorid (CZIMATIS, *B.* **15**, 2016). — Unkrystallinische Masse. — $2C_{16}H_{20}P \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelber körnig-krystallinischer Niederschlag. F: 226°.

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-benzyl-phosphoniumchlorid $C_{27}H_{25}Cl_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_4Cl)(C_6H_4 \cdot CH_3)_2Cl$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphin (S. 766) und Benzylchlorid (MICHAELIS, *A.* **315**, 97). — Blättchen (aus Wasser) mit 2 H_2O. F: 257°.

Dibenzylphosphin $C_{14}H_{15}P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2PH$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben Benzylphosphin (S. 769), Tribenzylphosphin (S. 771) und anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Phosphoniumjodid und Zinkoxyd auf 120° (LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **35**, 573; *Soc.* **58**, 767; *B.* **24** Ref., 366; vgl. A. W. HOFMANN, *B.* **5**, 103). Neben Tribenzylphosphin aus Benzylphosphin und Benzyljodid (L., B.). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in Benzylphosphin und Tribenzylphosphin (L., B.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol (L., B.). – Oxydiert sich in Gegenwart von Kali an der Luft zu Dibenzylphosphinigsäure (S. 796) (L., B.). Gibt mit Jodwasserstoff ein Salz, das durch Wasser hydrolysiert wird (L., B.).

Äthyldibenzylphosphin $C_{16}H_{19}P = (C_6H_5\cdot CH_2)_2P\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation des Diäthyldibenzylphosphoniumchlorids (s. u.) (COLLIE, *Soc.* **53**, 725). — Flüssig. Kp: 320° bis 330°. — Verbindet sich mit Benzylchlorid zu Äthyltribenzylphosphoniumchlorid.

Diäthyldibenzylphosphoniumchlorid $C_{18}H_{24}ClP = (C_6H_5\cdot CH_2)_2P(C_2H_5)_2Cl$. *B.* Aus Diäthylbenzylphosphin (S. 770) und Benzylchlorid (C., *Soc.* **53**, 724). — Krystalle. — Zerfällt beim Erhitzen in Äthyldibenzylphosphin und Äthylen. — $2C_{18}H_{24}P\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Tribenzylphosphin $C_{21}H_{21}P = (C_6H_5\cdot CH_2)_3P$. *B.* Entsteht in geringer Menge, neben Benzylphosphin (S. 769), Dibenzylphosphin (S. 770) und anderen Produkten, beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Phosphoniumjodid und Zinkoxyd auf 120° (LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **35**, 566, 574; *Soc.* **58**, 767; *B.* **24** Ref., 366). Neben Dibenzylphosphin aus Benzylphosphin und Benzyljodid (L., B.). — Krystallinische Substanz von hohem Siedepunkt. — Oxydiert sich rasch an der Luft unter Bildung von Tribenzylphosphinoxyd (S. 786). Verbindet sich mit Schwefel zu Tribenzylphosphinsulfid (S. 787), mit Selen zu Tribenzylphosphinselenid (S. 787). Liefert mit Benzyljodid Tetrabenzylphosphoniumjodid (s. u.).

Tribenzylphosphinoxyd $C_{21}H_{21}OP = (C_6H_5\cdot CH_2)_3PO$ s. S. 786.

Tribenzylphosphinsulfid $C_{21}H_{21}SP = (C_6H_5\cdot CH_2)_3PS$ s. S. 787.

Tribenzylphosphinselenid $C_{21}H_{21}PSe = (C_6H_5\cdot CH_2)_3PSe$ s. S. 787.

Äthyltribenzylphosphoniumchlorid $C_{23}H_{26}ClP = (C_6H_5\cdot CH_2)_3P(C_2H_5)Cl$. *B.* Beim Erhitzen von Äthyldibenzylphosphin mit überschüssigem Benzylchlorid (COLLIE, *Soc.* **53**, 725). — Krystalle (aus Wasser) mit 1 H_2O, das bei 110° entweicht. — $2C_{23}H_{26}P\cdot Cl + PtCl_4$. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol.

Tetrabenzylphosphoniumhydroxyd $C_{28}H_{29}OP = (C_6H_5\cdot CH_2)_4P\cdot OH$. *B.* In einen mit Steigrohr versehenen Kolben von $^1/_2$ l Inhalt bringt man 40 g blanke Natriumstücke und 200 g Xylol, erwärmt, bis das Natrium geschmolzen ist, und trägt dann allmählich 38 g unter Xylol zerschnittenen Phosphor ein. Man schüttelt wiederholt um, destilliert dann aus dem Ölbade 170 g Xylol ab und tröpfelt auf den Rückstand allmählich 200 g Benzylchlorid. Nach beendeter Einw. erhitzt man den Kolbeninhalt auf 180—200° und trägt dann vorsichtig die zurückgebliebene feste Masse in salzsäurehaltiges Wasser ein. Entweicht kein Phosphorwasserstoff mehr, so filtriert man und kocht das Ungelöste wiederholt mit Wasser aus. Alle wäßrigen Lösungen werden vereinigt und mit $^1/_{10}$ des Volumens an konz. Salzsäure versetzt. Hierdurch fällt Tetrabenzylphosphoniumchlorid aus, das man aus Wasser umkrystallisiert (LETTS, COLLIE, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **30**, 190; *Soc.* **42**, 724). Das Chlorid entsteht ferner beim Erhitzen von Benzylphosphin mit Benzylchlorid (LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **35**, 574). Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von Tribenzylphosphin (s. o.) mit Benzyljodid (LET., BL.). Das Jodid entsteht bei 6—8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Phosphoniumjodid mit 3 Mol.-Gew. Benzylalkohol im Einschlußrohr auf 100° (LEDERMANN, *B.* **21**, 405). — Die freie Base wird erhalten beim Versetzen einer verd. Lösung des sauren Sulfats mit Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat (LET., C.). — Tafeln (aus Wasser). Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol (LET., C.). Beginnt bei 190° zu schmelzen, ist aber erst bei 211° unter beginnender Zersetzung vollständig geschmolzen (LET., C.). Leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (LET., C.). — Die freie Base liefert beim Erhitzen, das Chlorid beim Kochen mit alkoh. Kali Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) und Toluol (LET., C.). — Chlorid $C_{28}H_{28}P\cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 228,5° (korr.) (LET., BL.). 100 Tle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,35 Tle. Chlorid (LET., C.). Das wasserfreie Chlorid löst sich leicht in Alkohol und Chloroform und krystallisiert aus Alkohol ohne Solvens, aus Chloroform mit 1 Mol. Chloroform (LET., C.). Unlöslich in verd. Mineralsäuren (LET., C.). — Bromid $C_{28}H_{28}P\cdot Br$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216—217° (LET., C.). Wenig löslich in Wasser (LET., C.), leicht löslich in Alkohol (LET., BL.). — Jodid $C_{28}H_{28}P\cdot I$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191° (LED.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer löslich in Wasser (LED.). — Chlorat $C_{28}H_{28}P\cdot O\cdot ClO_2$. Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (LET., BL.). — Sulfate $C_{28}H_{28}P\cdot O\cdot SO_3H$. Krystalle (aus heißem Wasser). F: 217°; in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Sulfat $(C_{28}H_{28}P\cdot O)_2SO_2 + 6H_2O$. Liefert bei der trocknen Destillation Tribenzylphosphinsulfid (LET., C.). — $(C_{28}H_{28}P\cdot O)_2SO_2$. Krystalle. Löslich in Wasser (LED.). — $(C_{28}H_{28}P\cdot O)_2SO_2 + 6H_2O$. Tafeln. Erweicht bei 195° und ist bei 220° noch nicht geschmolzen (LET., C.). — Nitrat $C_{28}H_{28}P\cdot O\cdot NO_2$. Krystalle (aus Alkohol) (LED.). Löslich in Wasser (LET., BL.). — Acetat $C_{28}H_{28}P\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Leicht löslich in Wasser (LET., BL.). — Oxalat $C_{28}H_{28}P\cdot O\cdot C_2HO_3 + H_2O$. Nadeln (LET., C.). — Pikrat $C_{28}H_{28}P\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol) (LED.). — Chloroaurat $C_{28}H_{28}P\cdot Cl + AuCl_3$ (LED.). — $C_{28}H_{28}P\cdot Cl + HgCl_2 + H_2O$. Unlöslich in Alkohol (LED.). — $2C_{28}H_{28}P\cdot Cl + SnCl_4$. Schwer löslich in Alkohol (LED.). — Chloro-

platinat $2\,C_{28}H_{28}P\cdot Cl + PtCl_4$. Hellorangefarbener Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol (LET., C.).

Bis-[3-nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-phosphinoxyd $C_{19}H_{14}O_7N_3P = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot P(C_6H_4\cdot NO_2)_2{:}O$ s. S. 787.

Tris-[4-nitro-benzyl]-phosphinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3P = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_3PO$ s. S. 787.

3. Phosphine $C_8H_{11}P$.

1. ***4-Äthyl-phenylphosphin*** $C_8H_{11}P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot PH_2$. *B.* Bei der Destillation der 4-Äthyl-phenylphosphinigsäure (S. 797) (MICHAELIS, *A.* **293**, 322). — Intensiv riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 200°. — Oxydiert sich an der Luft zu 4-Äthyl-phenylphosphinigsäure. — $C_8H_{11}P + HI$. Weiße Krystalle, die sich am Licht röten. F: 118°. Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt in der Hitze in die Komponenten. — $2\,C_8H_{11}P + 2\,HCl + PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol.

Diäthyl-[4-äthyl-phenyl]-phosphin $C_{12}H_{19}P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [4-Äthyl-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) und Diäthylzink (M., *A.* **293**, 211, 324). — Durchdringend riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 268—270°. D^{17}: 0,929. — $2\,C_{12}H_{19}P + 2\,HCl + PtCl_4$. Rötlichweißes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Methyl-diäthyl-[4-äthyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{13}H_{22}IP = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-[4-äthyl-phenyl]-phosphin und Methyljodid (M., *A.* **293**, 324). — Nadeln. Beginnt bei 135° zu schmelzen.

Triäthyl-[4-äthyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{14}H_{24}IP = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot P(C_2H_5)_3I$. *B.* Aus Diäthyl-[4-äthyl-phenyl]-phosphin und Äthyljodid (M., *A.* **293**, 325). — Nadeln. Zerfällt in der Hitze in die Komponenten, ohne zu schmelzen.

P.P-Dichlor-4-äthyl-phenylphosphin, [4-Äthyl-phenyl]-dichlorphosphin $C_8H_9Cl_2P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot PCl_2$. *B.* Aus 150 g Äthylbenzol (Bd. V, S. 351), 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid (M., *A.* **293**, 314). — Farblose lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 250—252°. D^{17}: 1,227. — Liefert bei Einw. von Chlor 4-Äthyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot PCl_4$ (S. 812). Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von 4-Äthyl-phenylphosphinigsäure (S. 797). Gibt mit Diäthylzink Diäthyl-[4-äthyl-phenyl]-phosphin (s. o.).

2. ***2.4-Dimethyl-phenylphosphin*** $C_8H_{11}P$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ · ·CH₃ PH₂

Trimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{19}OP = (CH_3)_2C_6H_3\cdot P(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht, wenn man [2.4-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) mit Dimethylzink (Bd. IV, S. 671) behandelt und auf das entstandene (nicht näher beschriebene) Dimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphin Methyljodid einwirken läßt (CONEN, *B.* **31**, 2920). Das durch Kochen von m-Xylol mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehende Gemisch von [2.4-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin und [3.5-(?)-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin wird mit Dimethylzink behandelt; es entsteht ein Gemisch von Dimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphin und Dimethyl-[3.5-(?)-dimethyl-phenyl]-phosphin, auf das man Methyljodid einwirken läßt; die gebildeten Jodide trennt man durch Wasser, in dem Trimethyl-[3.5-(?)-dimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid (S. 773) leichter löslich ist als Trimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid (C., *B.* **31**, 2919). — Chlorid $C_{11}H_{18}P\cdot Cl$. Krystalle. F: 110°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{11}H_{18}P\cdot I$. Nadeln. F: 265°. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroaurat $C_{11}H_{18}P\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). — Chloroplatinat $2\,C_{11}H_{18}P\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe nadelförmige Büschel (aus heißem Wasser).

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphin $C_{24}H_{27}P = [(CH_3)_2C_6H_3]_3P$. *B.* Man gibt zu einer Lösung von 80,5 g 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 374) und 20 g Phosphortrichlorid in dem 4fachen Vol. wasserfreien Benzols allmählich 40 g fein zerschnittenes Natrium (MICHAELIS, *A.* **315**, 98). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol; löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure. — Gibt beim Erwärmen mit Brom und Natronlauge Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphinoxyd (S. 787). Liefert beim Behandeln mit Schwefel Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphinsulfid (S. 787). Addiert Methyljodid unter Bildung von Methyl-tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid (S. 773). — $C_{24}H_{27}P + HgCl_2$. Weißer Niederschlag. Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{24}H_{27}OP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PO$ s. S. 787.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphinsulfid $C_{24}H_{27}SP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PS$ s. S. 787.

Methyl-tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{25}H_{30}IP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3P(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphin (S. 772) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **315**, 99). — F: 230,5°.

Äthyl - tris - [2.4 - dimethyl - phenyl] - phosphoniumhydroxyd $C_{26}H_{33}OP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3P(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphin (S. 772) und Äthyljodid (M., *A.* **315**, 99). — Salze. Jodid $C_{26}H_{32}P\cdot I$. F: 225°. — Chloroplatinat $2C_{26}H_{32}P\cdot Cl + PtCl_4$. F: 252°.

P.P - Dichlor - 2.4 - dimethyl - phenylphosphin, [2.4 - Dimethyl - phenyl] - dichlorphosphin $C_8H_9Cl_2P = (CH_3)_2C_6H_3\cdot PCl_2$. *B.* Aus Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) und Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr bei 230—240° (WELLER, *B.* **20**, 1720). Entsteht als untrennbares Gemisch mit [3.5-(?)-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin bei 36-stdg. Kochen von 150 g m-Xylol mit 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid (W.; vgl. MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 236). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 256—258° (W.). Raucht schwach an der Luft (W.). Nimmt direkt Chlor auf (W.; M., P.).

3. ***3.5-(?)-Dimethyl-phenylphosphin*** $C_8H_{11}P$, s. nebenstehende Formel.

CH3 / (?)H2P· / ·CH3

Trimethyl - [3.5 - (?) - dimethyl - phenyl] - phosphoniumjodid $C_{11}H_{18}IP = (CH_3)_2C_6H_3\cdot P(CH_3)_3I$. *B.* s. im Artikel Trimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphoniumhydroxyd (S. 772). — Nadelbüschel. F: 205° (CONEN, *B.* **31**, 2920).

4. ***2.5 - Dimethyl - phenylphosphin*** $C_8H_{11}P$, s. nebenstehende Formel.

CH3 / ·PH2 / CH3

Tris - [2.5 - dimethyl - phenyl] - phosphin $C_{24}H_{27}P = [(CH_3)_2C_6H_3]_3P$. *B.* Aus 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 385) und Phosphortrichlorid in Benzol bei Gegenwart von Natrium (MICHAELIS, *A.* **315**, 99). — Nädelchen (aus heißem Eisessig). F: 155°. — Gibt beim Erwärmen mit Brom und Natronlauge Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphinoxyd (S. 787). Liefert beim Behandeln mit Schwefel Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphinsulfid (S. 787). Addiert Methyljodid unter Bildung von Methyl-tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid (s. u.). — $C_{24}H_{27}P + HgCl_2$. F: 256°. Unlöslich.

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{24}H_{27}OP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PO$ s. S. 787.

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphinsulfid $C_{24}H_{27}SP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PS$ s. S. 787.

Methyl - tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{25}H_{30}IP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3P(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphin (s. o.) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **315**, 100). — F: 169°.

Äthyl - tris - [2.5 - dimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{26}H_{32}IP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3P(C_2H_5)I$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphin (s. o.) und Äthyljodid (M., *A.* **315**, 100). — F: 220°.

P.P - Dichlor - 2.5 - dimethyl - phenylphosphin, [2.5 - Dimethyl - phenyl] - dichlorphosphin $C_8H_9Cl_2P = (CH_3)_2C_6H_3\cdot PCl_2$. *B.* Beim Kochen von p-Xylol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid (WELLER, *B.* **21**, 1494). — Wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt bei —30° zu Nadeln. Kp: 253—254°. D_{18}^{18}: 1,25. — Gibt bei Einw. von Chlor 2.5-Dimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (S. 813).

4. Phosphine $C_9H_{13}P$.

1. ***4-Isopropyl-phenylphosphin*** $C_9H_{13}P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot PH_2$.

P.P-Dichlor-4-isopropyl-phenylphosphin, [4 - Isopropyl - phenyl] - dichlorphosphin $C_9H_{11}Cl_2P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot PCl_2$. *B.* Aus 100 g Isopropylbenzol (Bd. V, S. 393) und 132 g Phosphortrichlorid bei Gegenwart von 10 g Aluminiumchlorid (MICHAELIS, *A.* **294**, 48). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 268—270°. D^{12}: 1,190. — Gibt bei Einw. von Chlor 4-Isopropyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (S. 814). Liefert bei der Zersetzung mit Wasser 4-Isopropyl-phenylphosphinigsäure (S. 797).

2. ***2.4.5-Trimethyl-phenylphosphin*** $C_9H_{13}P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinigsäure (S. 798) im Kohlensäurestrome (MICHAELIS, *A.* **294**, 32). — Betäubend und widrig riechende, wasserhelle Flüssigkeit. Kp: 214—218°. — Oxydiert sich an der Luft rasch zu 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinigsäure. — Chloroplatinat $2C_9H_{13}P + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

CH3 / ·CH3 / H2P· / CH3

Diäthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin $C_{13}H_{21}P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) und Diäthylzink (M., *A.* **294**, 33). — Penetrant riechendes Öl. Kp: 274—275°. — Liefert mit Methyljodid Methyl-diäthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid (s. u.). — Chloroplatinat $2\,C_{13}H_{21}P + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag; rote Krystalle (aus konz. Salzsäure beim Verdunsten über Natronkalk).

Methyl-diäthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{14}H_{24}IP = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin (s. o.) und Methyljodid (M., *A.* **294**, 34). — Tafeln (aus Wasser). F: 160°.

Äthyl-phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin $C_{17}H_{21}P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-chlorphosphin (s. u.) und Diäthylzink (M., *A.* **315**, 74). — Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp: 352°; Kp_{10}: 225—230° (M., *A.* **315**, 74). — $C_{17}H_{21}P + HgCl_2$. Farblose Krystalle (aus Eisessig). — Chloroplatinat $2C_{17}H_{21}P + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen (aus alkoh. Salzsäure).

Methyl-äthyl-phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{18}H_{25}OP = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthyl-phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin (s. o.) und Methyljodid (M., *A.* **315**, 75). — Jodid $C_{18}H_{24}P \cdot I$. Dickes, schwach gelb gefärbtes, zähes Öl. — Chloroplatinat. Krystalle. F: 186°.

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin $C_{27}H_{33}P = [(CH_3)_3C_6H_2]_3P$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von 5-Brom-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 403) und Phosphortrichlorid in Äther mit Natrium am besten unter Luftabschluß (M., *A.* **315**, 100). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 216—217°. Schwer löslich in Äther, leichter in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Addiert Brom unter Bildung von Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphindibromid (S. 788). Gibt bei Einw. von Schwefel Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinsulfid (S. 788). Liefert mit Methyljodid Methyl-tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid (s. u.).

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{27}H_{33}OP = [(CH_3)_3C_6H_2]_3PO$ s. S. 788.

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphindibromid $C_{27}H_{33}Br_2P = [(CH_3)_3C_6H_2]_3PBr_2$ s. S. 788.

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinsulfid $C_{27}H_{33}SP = [(CH_3)_3C_6H_2]_3PS$ s. S. 788.

Methyl-tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{28}H_{36}IP = [(CH_3)_3C_6H_2]_3P(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin (s. o.) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **315**, 102). — Blättchen (aus Alkohol). F: 291°.

Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-chlorphosphin $C_{15}H_{16}ClP = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot PCl \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) und Diphenylquecksilber (S. 946) (M., *A.* **315**, 72). — Kp: 356°; Kp_{10}: 208°. — Gibt mit Chlor Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-orthophosphinigsäure-trichlorid (S. 799).

P.P-Dichlor-2.4.5-trimethyl-phenylphosphin, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin $C_9H_{11}Cl_2P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot PCl_2$. *B.* Aus 150 g 1.2.4-Trimethyl-benzol (Bd. V, S. 400), 200 g Phosphortrichlorid und 30 g Aluminiumchlorid (M., *A.* **294**, 2). Aus Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) und Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr bei 230—240° (M.). — Farblose lichtbrechende Flüssigkeit. Bleibt bei —20° flüssig. Kp: 280°. D^{20}: 1,2356. — Gibt mit Chlor 2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (S. 814). Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinigsäure (S. 798).

3. ***2.4.6-Trimethyl-phenylphosphin*** $C_9H_{13}P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinigsäure (S. 799) bei 25 mm Druck im Kohlensäurestrom (M., *A.* **294**, 45). — Farblose Nadeln. F: 40°. Kp_{25}: 125°. Riecht stark und unangenehm. Oxydiert sich rasch an der Luft. — Chloroplatinat $2C_9H_{13}P + 2HCl + PtCl_4$. Gelblichweißer Niederschlag.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_3 (oben), $\cdot PH_2$, $CH_3\cdot$ und $\cdot CH_3$]

Diäthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphin $C_{13}H_{21}P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 775) und Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) (M., *A.* **294**, 46). — Unangenehm riechendes Öl. Kp: 270° (HECKER, Dissertation [Rostock 1893], S. 42). — Chloroplatinat $2C_{13}H_{21}P + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus alkoh. Salzsäure) (M.).

Methyl-diäthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{14}H_{24}IP = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphin (s. o.) und Methyljodid (M., *A.* **294**, 47). — Nadeln. Bräunt sich an der Luft. F: 125° (Zers.).

Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphin $C_{27}H_{33}P = [(CH_3)_3C_6H_2]_3P$. *B.* Bei 8-tägigem Kochen von 30 g 2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 408) und 7 g Phosphor-

trichlorid mit 15—20 g fein zerschnittenem Natrium in Benzol (M., *A.* **315**, 102). — Weißes krystallinisches Pulver. F: 205—206°. — $C_{27}H_{33}P + HgCl_2$. Weißer Niederschlag.

Methyl-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{28}H_{36}IP$ = $[(CH_3)_3C_6H_2]_3P(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphin (S. 774) und Methyljodid (M., *A.* **315**, 103). — Gelbes krystallinisches Pulver. F: 269°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

P.P-Dichlor-2.4.6-trimethyl-phenylphosphin, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin $C_9H_{11}Cl_2P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot PCl_2$. *B.* Aus 100 g Mesitylen (Bd. V, S. 406), 115 g Phosphortrichlorid und 20 g Aluminiumchlorid (M., *A.* **294**, 35). — Tafeln. F: 35—37°. Kp: 273—275°. — Gibt mit Chlor 2.4.6-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (S. 815). Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinigsäure (S. 799). Liefert mit Diäthylzink Diäthyl-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-phosphin (S. 774).

5. **[2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenyl]-phosphin** $C_{10}H_{15}P$, Formel I oder II.

I. CH_3 / $\cdot PH_2$ / $CH(CH_3)_2$ II. CH_3 / $\cdot PH_2$ / $CH(CH_3)$

Diäthyl-[2 oder 5-methyl-5 oder 2-isopropyl-phenyl]-phosphin $C_{14}H_{23}P = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) und Diäthylzink (MICHAELIS, *A.* **294**, 55). — Kp: 260—270°.

P.P-Dichlor-2 oder 5-methyl-5 oder 2-isopropyl-phenylphosphin, [2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenyl]-dichlorphosphin $C_{10}H_{13}Cl_2P = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot PCl_2$. *B.* Aus 15 g p-Cymol (Bd. V, S. 420), 20 g Phosphortrichlorid und 3 g Aluminiumchlorid (MICHAELIS, *A.* **294**, 54). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 275° bis 278°. — Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von 2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenylphosphinigsäure (S. 799).

2. Monophosphin $C_nH_{2n-11}P$.

α-Naphthylphosphin $C_{10}H_9P = C_{10}H_7 \cdot PH_2$.

Diäthyl-α-naphthyl-phosphin $C_{14}H_{17}P = C_{10}H_7 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von α-Naphthyl-dichlorphosphin (s. u.) in Benzol mit Diäthylzink (KELBE, *B.* **11**, 1501). — Gelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedet oberhalb 360° unter teilweiser Zersetzung. — Wird von Sauerstoff und Schwefel erst bei hoher Temperatur angegriffen. Absorbiert trocknen Chlorwasserstoff unter Bildung einer festen und dann einer flüssigen Verbindung. Gibt mit Äthyljodid Triäthyl-α-naphthyl-phosphoniumjodid (s. u.).

Triäthyl-α-naphthyl-phosphoniumjodid $C_{16}H_{22}IP = C_{10}H_7 \cdot P(C_2H_5)_3I$. *B.* Aus Diäthyl-α-naphthyl-phosphin (s. o.) und Äthyljodid (K., *B.* **11**, 1502). — Blättchen (aus Wasser), die sich am Licht schwach gelb färben. F: 209°.

Tri-α-naphthyl-phosphinoxyd $C_{30}H_{21}OP = (C_{10}H_7)_3PO$ s. S. 788.

P.P-Dichlor-α-naphthylphosphin, α-Naphthyl-dichlorphosphin $C_{10}H_7Cl_2P = C_{10}H_7 \cdot PCl_2$. *B.* Entsteht neben nicht näher beschriebenem Di-α-naphthyl-chlorphosphin bei 3—5-tägigem Erhitzen von Di-α-naphthyl-quecksilber (S. 949) mit überschüssigem Phosphortrichlorid auf 180—200° im geschlossenen Rohr (KELBE, *B.* **9**, 1051; **11**, 1500). — Nicht rein erhalten. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360° (K., *B.* **11**, 1500). — Wird von Wasser lebhaft zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff, α-Naphthyl-phosphinigsäure (S. 799) und etwas Di-α-naphthyl-phosphinigsäure (S. 799) (K., *B.* **11**, 1500). Gibt durch Einw. von Chlor und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser α-Naphthylphosphinsäure (S. 816) (K., *B.* **9**, 1052; **11**, 1500).

3. Monophosphine $C_nH_{2n-13}P$.

1. x-Phosphino-diphenyl, Diphenylylphosphin, Xenylphosphin $C_{12}H_{11}P = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$.

x-Dichlorphosphino-diphenyl, P.P-Dichlor-diphenylylphosphin, Xenyldichlorphosphin $C_{12}H_9Cl_2P = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Bei 36-stdg. Erhitzen von 60 g reinem trocknem

Diphenyl (Bd. V, S. 576) mit 50 g Phosphortrichlorid und 5 g reinem sublimiertem Aluminiumchlorid (MICHAELIS, *A.* **315**, 51). — Nicht rein erhalten. Schwach gelb gefärbte, dickölige, unter 0° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Schmilzt bei etwa 5°, siedet unter 10 mm Druck bei 200—220°. D^{14}: 1,3098. — Gibt bei der Zersetzung mit Wasser Xenylphosphinigsäure (S. 800).

2. 4(?)-Phosphino-diphenylmethan, 4(?)-Benzyl-phenylphosphin $C_{13}H_{13}P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$. *B.* Durch trockne Destillation der Diphenylmethan-phosphinigsäure-(4?) (S. 800) (M., *A.* **315**, 46). — F: 46°. Kp_{20}: 184°. — $C_{13}H_{13}P + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Wird durch Wasser zersetzt.

4(?)-Dichlorphosphino-diphenylmethan, P.P-Dichlor-4(?)-benzyl-phenylphosphin, [4(?)-Benzyl-phenyl]-dichlorphosphin $C_{13}H_{11}Cl_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Aus 40 g Diphenylmethan (Bd. V, S. 588) und 65 g Phosphortrichlorid bei Gegenwart von 5 g Aluminiumchlorid (M., *A.* **315**, 43). — Farblose, dickliche, bei —18° noch nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{20}: 221°. D^{17}: 1,182. — Gibt mit Chlor Diphenylmethan-[orthophosphinsäure]-(4?)-tetrachlorid (S. 816). Liefert bei der Zersetzung mit Wasser Diphenylmethanphosphinigsäure-(4?) (S. 800).

3. 4-Phosphino-dibenzyl $C_{14}H_{15}P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$. *B.* Bei der trocknen Destillation von Dibenzyl-phosphinigsäure-(4) (S. 800) (MICHAELIS, *A.* **315**, 51). — F: 75°. Kp_{45}: 190°.

4-Dichlorphosphino-dibenzyl $C_{14}H_{13}Cl_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Aus Dibenzyl (Bd. V, S. 598) und Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (M., *A.* **315**, 49). — Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei starkem Abkühlen erstarrt und dann bei 2° schmilzt. Kp_{80}: 250°. — Gibt mit Chlor Dibenzyl-[orthophosphinsäure]-(4)-tetrachlorid (S. 817). Liefert bei der Zersetzung mit Wasser Dibenzyl-phosphinigsäure-(4) (S. 800).

B. Diphosphin.

o-Xylylendiphosphin $C_8H_{12}P_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot PH_2)_2$.

P.P.P.P'.P'.P'-Hexaäthyl-o-xylylenbisphosphoniumhydroxyd, o-Xylylen-bis-triäthylphosphoniumhydroxyd $C_{20}H_{40}O_2P_2 = C_6H_4[CH_2 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH]_2$. *B.* Das Bromid (s. u.) entsteht durch Kochen von o-Xylylenbromid (Bd. V, S. 366) in einer Kohlendioxydatmosphäre mit Triäthylphosphin (Bd. IV, S. 582) in Chloroform (PARTHEIL, GRONOVER, *B.* **33**, 606). — Bromid $C_{20}H_{38}P_2Br_2$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 250—250,5°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Jodid-Hydrojodid $C_{20}H_{38}P_2I_2 + 2HI$. Krystalle. F: 247° (unscharf). — Chloroaurat $C_{20}H_{38}P_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 163°. — Chloroplatinat $C_{20}H_{38}P_2Cl_2 + PtCl_4$. Bräunt sich bei 200°; schmilzt unscharf bei 235—236°.

C. Oxy-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Phenole bezw. Alkohole und Phosphine sind.)

Phosphine der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Phosphine des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

Diäthyl-[4-methoxy-phenyl]-phosphin $C_{11}H_{17}OP = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-dichlorphosphin (S. 777) und Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) (MICHAELIS, *A.* **293**, 256). — Farblose, intensiv riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 266—267°. D^{18}: 0,9978. — $2C_{11}H_{17}OP + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Säulen (aus Äther). F: 103°.

Diäthyl-[4-äthoxy-phenyl]-phosphin $C_{12}H_{19}OP = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenyl]-dichlorphosphin (S. 777) und Diäthylzink (M., *A.* **293**, 259). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 275°.

Methyl-diäthyl-[4-methoxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}O_2P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-[4-methoxy-phenyl]-phosphin und Methyljodid (M., *A.* **293**, 256). — Jodid $C_{12}H_{20}OP \cdot I$. Farblose Nadeln. F: 91°. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{20}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Bräunliche Prismen. F: 142°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Wasser.

Methyl-diäthyl-[4-äthoxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2P = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-[4-äthoxy-phenyl]-phosphin und Methyljodid (M., *A.* **293**, 259). — Jodid $C_{13}H_{22}OP \cdot I$. F: 60°. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{22}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 208°.

Triäthyl-[4-methoxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}O_2P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-[4-methoxy-phenyl]-phosphin und Äthyljodid (M., *A.* **293**, 257). — Jodid $C_{13}H_{22}OP \cdot I$. Nadeln. F: 65°. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{22}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Hellbräunliche Krystalle. F: 148°.

P.P-Dichlor-4-methoxy-phenylphosphin, [4-Methoxy-phenyl]-dichlorphosphin $C_7H_7OCl_2P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Bei 4—6-stündigem Erhitzen von 25 g Anisol mit 100 g Phosphortrichlorid und 15 g käuflichem (oxydhaltigem) Aluminiumchlorid (M., *A.* **293**, 249). Entsteht auch beim Erhitzen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) mit Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr auf 180—200° (M.). — Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 245—253°. Kp_{12-15}: 130°. D^{15}: 1,0764.

P.P-Dichlor-4-äthoxy-phenylphosphin, [4-Äthoxy-phenyl]-dichlorphosphin $C_8H_9OCl_2P = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 25 g Phenetol, 100 g Phosphortrichlorid und 15 g käuflichem (oxydhaltigem) Aluminiumchlorid (M., *A.* **293**, 257). Aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) und Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr bei 180—200° (M.). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 266°.

2. Phosphin des Benzylalkohols $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 428).

Dimethyl-phenyl-[α-oxy-benzyl]-phosphoniumchlorid $C_{15}H_{18}OClP = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot P(CH_3)_2(C_6H_5)Cl$ s. S. 761.

D. Oxo-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Phosphine sind.)

Phosphine der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$.

1. Phosphine des Acetophenons $C_8H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 271).

Triphenylphenacylphosphoniumhydroxyd $C_{26}H_{23}O_2P = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen von äquimolekularen Mengen Triphenylphosphin (S. 759) und ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) auf dem Wasserbade; aus dem Bromid erhält man durch Behandeln mit Natronlauge oder Sodalösung die Cycloform des Triphenylphenacylphosphoniumhydroxyds (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **32**, 1570). — Salze. Chlorid $C_{26}H_{22}OP \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 254—255°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Bromid $C_{26}H_{22}OP \cdot Br$. Krystalle (aus viel Wasser). F: 273 bis 274°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{26}H_{22}OP \cdot I$. Hellgelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 256—257° (unter Bräunung). Unlöslich in Wasser und Äther. — Nitrat $C_{26}H_{22}OP \cdot O \cdot NO_2$. Nädelchen (aus heißem Wasser + etwas Alkohol). F: 184—185°. Löslich in Alkohol, siedendem Benzol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Cycloform des Triphenylphenacylphosphoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-β-phenyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumhydroxyds $C_{26}H_{23}O_2P = C_6H_5 \cdot C(OH) \langle {}^{CH_2}_{O} \rangle P(C_6H_5)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 183—184°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; wird von Säuren zu Triphenylphenacylphosphoniumsalzen (s. o.) gelöst (M., K., *B.* **32**, 1570).

Diäthyl-p-tolyl-phenacyl-phosphoniumhydroxyd $C_{19}H_{25}O_2P = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot P(C_2H_5)_2(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Diäthyl-p-tolyl-phosphin (S. 765) und ω-Chlor-acetophenon (Bd. VII, S. 282); aus dem Chlorid erhält man durch Behandeln

mit Natronlauge oder Sodalösung die Cycloform des Diäthyl-p-tolyl-phenacyl-phosphoniumhydroxyds (s. u.) (M., *A.* **315**, 91). — Chlorid. Ölig. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{24}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 173°.

Cycloform des Diäthyl-p-tolyl-phenacyl-phosphoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des Diäthyl-[β.β-dioxy-β-phenyl-äthyl]-p-tolyl-phosphoniumhydroxyds $C_{19}H_{25}O_2P = C_6H_5 \cdot C(OH) \overset{CH_2}{\underset{O}{<>}} P(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Fast farbloses, dickflüssiges Öl (M., *A.* **315**, 92).

Tri-p-tolyl-phenacyl-phosphoniumhydroxyd $C_{29}H_{29}O_2P = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_4 \cdot CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Tri-p-tolylphosphin (S. 767) und ω-Chlor-acetophenon (Bd. VII, S. 282) im geschlossenen Rohr auf 88°; aus dem Chlorid erhält man in alkoh. Lösung mit Natronlauge oder Sodalösung die Cycloform des Tri-p-tolyl-phenacyl-phosphoniumhydroxyds (s. u.) (M., *A.* **315**, 90). — Die Salze werden durch Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung unter Bildung von Kohlensäure, Benzoesäure und Tri-p-tolyl-phosphin oxydiert. — Salze. Chlorid $C_{29}H_{28}OP \cdot Cl$. F: 226°. — Bromid $C_{29}H_{28}OP \cdot Br$. F: 248°. — Jodid $C_{29}H_{28}OP \cdot I$. F: 236°. — Chloroaurat $C_{29}H_{28}OP \cdot Cl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 156°. — Chloroplatinat $2C_{29}H_{28}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 240°.

Cycloform des Tri-p-tolyl-phenacyl-phosphoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-β-phenyl-äthyl]-tri-p-tolyl-phosphoniumhydroxyds $C_{29}H_{29}O_2P = C_6H_5 \cdot C(OH) \overset{CH_2}{\underset{O}{<>}} P(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 177°.

2. Phosphin des 4-Methyl-acetophenons $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 307).

Triphenyl-p-tolacyl-phosphoniumhydroxyd $C_{27}H_{25}O_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Triphenylphosphin (S. 759) und Chlormethyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 309); aus dem Chlorid erhält man mit Sodalösung die Cycloform des Triphenyl-p-tolacyl-phosphoniumhydroxyds (s. u.) (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **32**, 1571). — Salze. Chlorid $C_{27}H_{24}OP \cdot Cl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 231°. Bromid $C_{27}H_{24}OP \cdot Br$. Krystalle. F: 261°. — Jodid $C_{27}H_{24}OP \cdot I$. Krystalle. F: 265°. — Nitrat $C_{27}H_{24}OP \cdot O \cdot NO_2$. Krystalle. F: 183—184°. Schwer löslich. — Chloroplatinat $2C_{27}H_{24}OP \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 211° (Zers.). Unlöslich in Wasser.

Cycloform des Triphenyl-p-tolacyl-phosphoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-β-p-tolyl-äthyl]-triphenyl-phosphoniumhydroxyds $C_{27}H_{25}O_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) \overset{CH_2}{\underset{O}{<>}} P(C_6H_5)_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 181° (M., K., *B.* **32**, 1572).

E. Carboxy-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Phosphine sind.)

1. Phosphine der Monocarbonsäuren.

Phosphine der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Phosphine der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Dimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd $C_9H_{11}O_3P = (CH_3)_2P(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ s. S. 788.

Dimethyl-[4-anilinoformyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{15}H_{16}O_2NP = (CH_3)_2P(:O) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 788.

Trimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyd, Phosphoniumbase des Trimethylphosphor-p-benzbetains $C_{10}H_{15}O_3P = (CH_3)_3P(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Trimethyl-p-tolyl-phosphoniumchlorid (S. 765) in sehr verdünnter wäßriger Lösung unter Zusatz von etwas Kalilauge mit der berechneten Menge Kaliumperman-

ganat bei etwa 55° oxydiert und die vom Braunstein abfiltrierte farblose Lösung mit Salzsäure übersättigt; man dampft die saure Lösung ein und extrahiert aus dem Rückstand das Chlorid durch siedenden absoluten Alkohol (MICHAELIS, CZIMATIS, *B.* **15**, 2019). — Das Chlorid gibt in wäßr. Lösung beim Neutralisieren mit Alkali das Trimethylphosphor-p-benzbetain (s. u.). — Salze. Chlorid $C_{10}H_{14}O_2P\cdot Cl$. Prismen. Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol, sehr leicht in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Sulfat $C_{10}H_{14}O_2P\cdot O\cdot SO_3H$. Nadeln. — Chloroplatinat $2\,C_{10}H_{14}O_2P\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol.

Inneres Anhydrid, Trimethylphosphor-p-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2P = (CH_3)_3P{<}{}^{C_6H_4}_{O}{>}CO$. *B.* Aus dem Trimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphoniumchlorid (s. o.) in wäßr. Lösung durch Neutralisieren mit Alkali (M., Cz., *B.* **15**, 2019). — Rhomboeder mit 3 H_2O (aus Wasser), die an der Luft leicht verwittern. Löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Benzoesäure und Trimethylphosphinoxyd (Bd. IV, S. 591). Verbindet sich nicht mit Basen; bildet mit Säuren die entsprechenden Salze des Trimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyds.

Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd $C_{11}H_{15}O_3P = (C_2H_5)_2P(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ s. S. 788.

Diäthyl-[4-anilinoformyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{17}H_{20}O_2NP = (C_2H_5)_2P(:O)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ s. S. 788.

[4-Chlor-phenyl]-bis-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd $C_{20}H_{14}O_5ClP = C_6H_4Cl\cdot P(:O)(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ s. S. 788.

Tris-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd $C_{21}H_{15}O_7P = OP(C_6H_4\cdot CO_2H)_3$, s. S. 788.

2. Phosphin der 3-Methyl-benzoesäure $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 475).

Trimethyl-[2 oder 4-methyl-4 oder 2-carboxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_3P$, Formel I bezw. II. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Trimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphoniumchlorid (S. 772) in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Kalilauge mit der zur Oxydation einer Methylgruppe erforderlichen Menge Kaliumpermanganat bei 55° oxydiert und die vom Braunstein abfiltrierte und entfärbte Lösung mit Salzsäure neutralisiert; man dampft die saure Lösung ein und entzieht dem Rückstand durch heißen absoluten Alkohol das Chlorid (CONEN, *B.* **31**, 2921). — Das Chlorid gibt beim Behandeln mit Sodalösung und nachfolgenden Eindampfen das Trimethylphosphortolubetain (s. u.). — Salze. Chlorid $C_{11}H_{16}O_2P\cdot Cl$. Sehr zerfließliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Nitrat. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 226°. — Pikrat $C_{11}H_{16}O_2P\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 220°. — Chloroplatinat $2\,C_{11}H_{16}O_2P\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser).

I. CO_2H / $\cdot CH_3$ / $P(CH_3)_3\cdot OH$ II. $(HO)(CH_3)_3P\cdot$ / CO_2H / $\cdot CH_3$

Inneres Anhydrid, Trimethylphosphortolubetain $C_{11}H_{15}O_2P = (CH_3)_3P{<}{}^{C_6H_3(CH_3)}_{O}{>}CO$. *B.* Aus dem Trimethyl-[2 oder 4-methyl-4 oder 2-carboxy-phenyl]-phosphoniumchlorid durch Behandeln mit Sodalösung und nachfolgendes Eindampfen der erhaltenen Lösung (C., *B.* **31**, 2922). — Krystallinisch; sehr hygroskopisch.

2. Phosphine einer Dicarbonsäure.

Trimethyl-[2.4-dicarboxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{11}H_{15}O_5P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man Trimethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphoniumchlorid (S. 772), in Wasser und etwas Kalilauge gelöst, mit der zur Oxydation der beiden Methylgruppen erforderlichen Menge Kaliumpermanganat bei 60—70° oxydiert und die vom Braunstein abfiltrierte und entfärbte Lösung mit Salzsäure neutralisiert; man dampft die saure Lösung ein und entzieht dem Rückstand durch absol. Alkohol das Chlorid (CONEN, *B.* **31**, 2922). — Das Chlorid wird durch Zerlegen in wäßr. Lösung mit der berechneten Menge feuchten Silberoxyds und Eindampfen der erhaltenen Lösung in das innere Anhydrid $C_{11}H_{13}O_4P$ (S. 780) übergeführt. — Salze. Kupfersalz $CuC_{11}H_{13}O_5P$ (bei 110°). Blaue Nadeln. — Chlorid $C_{11}H_{14}O_4P\cdot Cl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2\,C_{11}H_{14}O_4P\cdot Cl + PtCl_4$. Täfelchen (aus Wasser). F: 258°. Kaum löslich in kaltem Alkohol.

CO_2H / $\cdot CO_2H$ / $P(CH_3)_3\cdot OH$

Inneres Anhydrid $C_{11}H_{13}O_4P = (CH_3)_3P<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_3(CO_2H)}{O}>CO$. *B.* Man zerlegt Trimethyl-[2.4-dicarboxy-phenyl]-phosphoniumchlorid (S. 779) in Wasser mit der berechneten Menge feuchten Silberoxyds und dampft die erhaltene Lösung ein (CONEN, *B.* **31**, 2923). — Weiße Krystalle. F: 160°; an der Luft beständig; leicht löslich in Wasser.

Inneres Anhydrid des Trimethyl-[3.5-(?)-dicarboxy-phenyl]-phosphoniumhydroxyds $C_{11}H_{13}O_4P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert Trimethyl-[3.5-(?)-dimethyl-phenyl]-phosphoniumchlorid in schwach alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat, isoliert aus der abfiltrierten und entfärbten Lösung durch Neutralisieren mit Salzsäure, Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit heißem Alkohol das nicht näher beschriebene Trimethyl-[3.5-(?)-dicarboxy-phenyl]-phosphoniumchlorid; aus diesem erhält man durch Behandeln der wäßr. Lösung mit feuchtem Silberoxyd und nachfolgendes Eindampfen der Lösung das innere Anhydrid (CONEN, *B.* **31**, 2923). — Nadeln. F: 115°.

CO_2H
(?)$(CH_3)_3P\cdot$ $\cdot CO$
O

F. Amino-phosphine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Phosphine sind.)

Phosphine der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Phosphine des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N\cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin $C_{10}H_{16}NP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)_2$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin (S. 781) und Dimethylzink in Benzol unter Kühlung in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 21). — Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Erstarrt im Kältegemisch. Schmilzt bei +10°. Kp: 265°. — Oxydiert sich an der Luft, schneller durch Eintragen von Quecksilberoxyd zu Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd (S. 790). Gibt in Chloroform mit der berechneten Menge Schwefel Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid (S. 790).

Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{10}H_{16}ONP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)_2{:}O$ s. S. 790.

Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid $C_{10}H_{16}NSP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)_2{:}S$ s. S. 790.

Trimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{11}H_{19}NIP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)_3I$. *B.* Aus Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (s. o.) und Methyljodid in Äther unter Kühlung (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 264°.

Dimethyl-äthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{12}H_{21}NIP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)_2(C_2H_5)I$. *B.* Aus Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (s. o.) und Äthyljodid in Äther unter Kühlung (M., SCH., *A.* **260**, 24). — Weiße, am Licht leicht gelb werdende Nadeln. F: 199°.

Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin $C_{12}H_{20}NP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(C_2H_5)_2$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin (S. 781) und Diäthylzink in Benzol unter Kühlung im einer Atmosphäre von Kohlendioxyd (M., SCH., *A.* **260**, 24). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch. Schmilzt bei +12,5°. Kp: 298°. — Gibt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd (S. 790). Liefert in Chloroform mit der berechneten Menge Schwefel Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid (S. 790).

Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{12}H_{20}ONP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(C_2H_5)_2{:}O$ s. S. 790.

Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid $C_{12}H_{20}NSP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(C_2H_5)_2{:}S$ s. S. 790.

Methyl-diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{13}H_{23}NIP = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot P(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (s. o.) und Methyljodid (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 26). — F: 186°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform.

Triäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid $C_{14}H_{25}NIP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(C_2H_5)_3I$. *B.* Aus Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 780) und Äthyljodid unter gelindem Erwärmen (M., SCH., *A.* **260**, 26). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

Methyl-phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{15}H_{18}ONP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)(C_6H_5):O$ s. S. 790.

Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin $C_{20}H_{20}NP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) in Benzol mit 2 Mol.-Gew. Chlorbenzol und fügt das $1^1/_2$-fache der theoretischen Menge Natrium hinzu; man erhitzt nach beendeter Reaktion am Rückflußkühler, gießt dann ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und schüttelt alle Benzollösungen mit mäßig konz. Salzsäure; die salzsaure Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt und dann mit Natronlauge übersättigt (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 27). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol. — Wird aus der Lösung in konz. Salzsäure durch viel Wasser ausgefällt. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 230° entstehen Benzol, Methylanilin (Bd. XII, S. 135), Methylchlorid, Diphenylphosphin (S. 758) und Diphenylphosphinigsäure (S. 791). Wird durch Eisenchlorid zu Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd (S. 790) oxydiert. Liefert in siedendem Schwefelkohlenstoff mit der berechneten Menge Schwefel Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid (S. 790).

Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{20}H_{20}ONP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(C_6H_5)_2:O$ s. S. 790.

Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid $C_{20}H_{20}NSP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(C_6H_5)_2:S$ s. S. 790.

Methyl-diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumhydroxyd $C_{21}H_{24}ONP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(CH_3)(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Man erwärmt Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (s. o.) mit Methyljodid und läßt auf das (nicht rein erhaltene) Jodid in heißer alkoholischer Lösung Silberoxyd einwirken (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 31). — Zerfließliche Krystallmasse. — Beim Kochen der wäßr. Lösung mit Ätzkali entstehen Benzol und Methyl-phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd (S. 790). — Chloroplatinat $2C_{21}H_{23}NP \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen.

Anhydrid des Methyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin-P-dithiocarbonsäure-P-hydroxymethylats $C_{11}H_{16}NS_2P = (CH_3)_2[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]P \genfrac{}{}{0pt}{}{—S}{S}\!> CS$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1508. — *B.* Aus Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 780) und Schwefelkohlenstoff in Chloroform unter Kühlung (M., SCH., *A.* **260**, 23). — Rotes Pulver. F: 162°; schwer löslich in Alkohol (M., SCH.).

Anhydrid des Äthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin-P-dithiocarbonsäure-P-hydroxyäthylats $C_{13}H_{20}NS_2P = (C_2H_5)_2[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]P \genfrac{}{}{0pt}{}{<}{S}\!> CS$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1508. — *B.* Aus Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 780) und Schwefelkohlenstoff (M., SCH., *A.* **260**, 26). — Rote Täfelchen (aus Alkohol durch Äther). F: 107°; unlöslich in Äther, löslich in Alkohol (M., SCH.).

Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin $C_{24}H_{30}N_3P = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3P$. *B.* Aus Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) und Phosphortrichlorid bei ca. 160°, neben Methylchlorid (Bd. I, S. 59) und anderen Produkten (HANIMANN, *B.* **9**, 845). Wurde einmal neben dem als Hauptprodukt entstehenden [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin (s. u.) aus Dimethylanilin, Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid erhalten (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 32). — Farblose [1]) Nadeln. Erweicht bei 250°; schmilzt bei 273°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform; leicht löslich in verd. Salzsäure (M., SCH.).

P.P-Dichlor-4-dimethylamino-phenylphosphin, [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin $C_8H_{10}NCl_2P = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 20 g sublimiertem $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 100 g Phosphortrichlorid und 70 g Dimethylanilin; man kocht 8 Stdn. und schüttelt dann dreimal mit Petroläther aus (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 2). Entsteht auch aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-quecksilber (S. 951) in Benzol und Phosphortrichlorid; man erhitzt am Schluß der Reaktion im Druckrohr auf 130° (M., SCH.). — Schwach gelbe Tafeln. F: 66°. Siedet unter 120 mm Druck nicht unzersetzt bei 250°. Sehr schwer löslich in Petroläther, etwas leichter in Äther, leicht in Benzol und Phosphortrichlorid. Zersetzt sich beim Eindampfen seiner wäßr. Lösung in 4-Dimethylamino-phenylphosphinigsäure (S. 802), Dimethylanilin, Salzsäure und phosphorige Säure.

[1]) Nach MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 32 färben sich die Krystalle an der Luft blau; diese Färbung wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von RAUDNITZ, *B.* **60**, 745 durch Anwesenheit von etwas Hexamethyl-leukanilin und Oxydation desselben zu Krystallviolett erklärt.

Längeres Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 4-[Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin bewirkt Spaltung in Dimethylanilin und Phosphortrichlorid. Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

P.P-Dichlor-4-diäthylamino-phenylphosphin, [4-Diäthylamino-phenyl]-dichlorphosphin $C_{10}H_{14}NCl_2P = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Beim Kochen von 50 g Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164), 70 g Phosphortrichlorid und 18 g Aluminiumchlorid unter Rückfluß; man schüttelt mit Petroläther aus (M., SCH., *A.* **260**, 34). — Dickes, etwas rötliches Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

P.P-Dichlor-4-methylanilino-phenylphosphin, [4-Methylanilino-phenyl]-dichlorphosphin $C_{13}H_{12}NCl_2P = (CH_3)(C_6H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Aus Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180), Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid (M., SCH., *A.* **260**, 37). — Hellgelbes, dickes Öl. Zersetzt sich bei 300°.

P.P-Dichlor-4-methylbenzylamino-phenylphosphin, [4-Methylbenzylamino-phenyl]-dichlorphosphin $C_{14}H_{14}NCl_2P = (CH_3)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Aus Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024), Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid (M., SCH., *A.* **260**, 35). — Schwach rötliches Öl.

P.P-Dichlor-4-äthylbenzylamino-phenylphosphin, [4-Äthylbenzylamino-phenyl]-dichlorphosphin $C_{15}H_{16}NCl_2P = (C_2H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$. *B.* Aus Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026), Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid (M., SCH., *A.* **260**, 36). — Öl.

2. **Phosphin des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)** $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 772).

Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{21}H_{24}ON_3P = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_3PO$ s. S. 790.

2. Hydroxyphosphine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot P^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot P^{V}H_2O$.)

A. Hydroxyphosphino-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Mono-hydroxyphosphine $C_nH_{2n-5}OP$.

1. **Phenylhydroxyphosphin, Phenylphosphinoxyd** $C_6H_7OP = C_6H_5 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot PH_2O$.

Diäthylphenylphosphinoxyd $C_{10}H_{15}OP = (C_2H_5)_2(C_6H_5)PO$. *B.* Beim Erwärmen von Diäthylphenylphosphindichlorid (S. 783) mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **181**, 354). — Nadeln. Riecht obstartig. F: 55—56°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. In Wasser äußerst löslich. Zieht Feuchtigkeit aus der Luft an.

Methyldiphenylphosphinoxyd $C_{13}H_{13}OP = (CH_3)(C_6H_5)_2PO$. *B.* Aus Methyldiphenylphosphin (S. 759) durch Einw. von Sauerstoff (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 210). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Methyltriphenylphosphoniumjodid (S. 760) mit frisch gefälltem Silberoxyd oder mit konz. Natronlauge (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 316). Beim Kochen von Phenoxymethyldiphenylphosphoniumjodid $(CH_3)(C_6H_5)_2P(O \cdot C_6H_5)I$ (S. 783) mit Wasser (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2117). — Prismen (aus Äther). F: 110—111° (M., v. S.), 111—112° (M., LA C.). Siedet im reinen Zustande unzersetzt oberhalb 360°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Petroläther (M., v. S.).

Äthyldiphenylphosphinoxyd $C_{14}H_{15}OP = (C_2H_5)(C_6H_5)_2PO$. *B.* Aus Äthyldiphenylphosphin (S. 759) durch Oxydation an der Luft (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 209, 214). Beim Kochen von Äthyltriphenylphosphoniumjodid (S. 760) in wäßr. Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 317). — Prismen (aus Äther). F: 121° (M., v. S.).

Isoamyldiphenylphosphinoxyd $C_{17}H_{21}OP = (C_5H_{11})(C_6H_5)_2PO$. *B.* Aus Isoamyltriphenylphosphoniumjodid (S. 761) in alkoh. Lösung durch Behandeln mit Silberoxyd (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 317). — Nadeln (aus Wasser). F: 96—97°.

Triphenylphosphinoxyd $C_{18}H_{15}OP = (C_6H_5)_3PO$. Das Mol.-Gew. ist vaporimetrisch bestimmt (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2120). — *B.* Man behandelt Triphenylphosphin (S. 759) zuerst mit Chlor und die entstandene gelbe Flüssigkeit mit Wasser und verd. Natronlauge (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* **15**, 803). Man versetzt 5 Tle. unter Wasser befindlichen Triphenylphosphins mit 4 Tln. Brom, kocht das entstandene Produkt mit überschüssiger Natronlauge, bis das ausgeschiedene Öl farblos geworden ist, gießt dann in heißes Wasser und krystallisiert den so erhaltenen Niederschlag aus heißem wäßrigem Alkohol um (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 306). Beim Zusatz von Kaliumchlorat zu einer warmen Lösung von Triphenylphosphin in konz. Salzsäure (MI., v. S., *A.* **229**, 306). Man behandelt Triphenylphosphin mit rauchender Salpetersäure und gießt die entstandene Lösung in kaltes Wasser; dabei scheidet sich ein Gemisch von Triphenylphosphinoxyd-hydrat und seinem Nitrat aus, das beim Liegen an der Luft vollständig in Triphenylphosphinoxyd-hydrat übergeht (M., v. S., *A.* **229**, 307). Man läßt Phosphoroxychlorid auf Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit salzsäurehaltigem Wasser (SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675; PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264). — Bildet mit $1H_2O$ ein Hydrat und krystallisiert als solches aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in Prismen; wird über Schwefelsäure, schneller bei 100°, wasserfrei (M., v. S.). Schmilzt wasserfrei bei 153,5° (M., v. S.), bei 156° (SAU.) und siedet unzersetzt oberhalb 360° (M., v. S.). $D_4^{22,5}$: 1,2124 (M., LA C., *B.* **18**, 2120). Ist schwer löslich in Äther, Petroläther und heißem Wasser, besser in alkoholhaltigem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol (M., v. S.) und Eisessig (SAU.); leicht löslich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure (M., v. S.), unlöslich in konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure (M., G.; M., v. S.). — Ist indifferent gegen Sauerstoff, Brom, Schwefel und Selen (M., LA C.). Gibt mit Salpeterschwefelsäure Tris-[3-nitro-phenyl]-phosphinoxyd (M., v. S.; CHALLENGER, WILKINSON, *Soc.* **125** [1924], 2675). — $C_{18}H_{15}OP + HCl$. Würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 183—185° (P., K.). — $C_{18}H_{15}OP + HNO_3$. *B.* Man dampft Triphenylphosphin mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade ein und läßt die verbleibende gelbe Masse acht Tage über Schwefelsäure und gelöschtem Kalk stehen (M., v. S., *A.* **229**, 307). F: 75°. Liefert beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Natronlauge das Hydrat des Triphenylphosphinoxyds. — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{18}H_{15}OP + C_2HO_2Cl_3$. Farblose Rhomben (aus Alkohol). F: 97—99° (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + HCl + AuCl_3$. Gelbe sechsseitige Blättchen. F: 179° (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + ZnCl_2$. Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 229—230°; unlöslich in Wasser (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + ZnI_2$. Farblose Rhomben (aus Alkohol). F: 223—226° (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + CdI_2$. Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 192,5°; unlöslich in Wasser (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + HgCl_2$. Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 120—122° (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + H_4Fe(CN)_6$. Farblose Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + CoCl_2$. Tiefblaue würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 233° (P., K.). — $2C_{18}H_{15}OP + H_3Co(CN)_6 + 3H_2O$. Hellgelbe undeutliche prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 172°; löslich in Wasser und Alkohol (P., K.).

Diphenylphenoxyphosphin $C_{18}H_{15}OP = (C_6H_5)_2P\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylchlorphosphin (S. 763) mit Phenol im Wasserstoffstrome (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2109). — Dickes Öl. Kp_{62}: 265—270°. D_4^{24}: 1,140. Siedet an der Luft nicht ganz unzersetzt. Löslich in Alkohol und Äther. — Absorbiert Sauerstoff unter Bildung des Diphenylphosphinigsäure-phenylesters $(C_6H_5)_2PO\cdot O\cdot C_6H_5$ (S. 792). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, schneller beim Kochen mit Natronlauge, unter Bildung von Phenol, Diphenylphosphin (S. 758) und Diphenylphosphinigsäure (S. 791). Verbindet sich in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Brom. Mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff entsteht Diphenylthiophosphinigsäure-O-phenylester $(C_6H_5)_2PS\cdot O\cdot C_6H_5$ (S. 794). Beim Erwärmen mit Methyljodid in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht Phenoxymethyldiphenylphosphoniumjodid (s. u.).

Diäthylphenylphosphindichlorid $C_{10}H_{15}Cl_2P = (C_2H_5)_2(C_6H_5)PCl_2$. *B.* Man leitet einen starken mit Luft verdünnten Chlorstrom durch gekühltes Diäthylphenylphosphin (S. 758) (MICHAELIS, *A.* **181**, 351). — Dicke, nicht unangenehm, etwas stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und zerfließt dann oberhalb 0°. D^{13}: 1,216. Schwer löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzol. — Raucht nur schwach an der Luft. Zersetzt sich beim Erhitzen vollständig. Zerfällt mit Wasser unter Bildung von Diäthylphenylphosphinoxyd (S. 782) und Salzsäure.

Phenoxymethyldiphenylphosphoniumjodid $C_{19}H_{18}OIP = (C_6H_5)_2P(CH_3)(O\cdot C_6H_5)I$. *B.* Bei längerem Erwärmen von Diphenylphenoxyphosphin (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid in einer Wasserstoffatmosphäre (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2116). — Scheidet sich zunächst harzartig ab und wird beim Behandeln mit wasserfreiem Äther krystallinisch. Erweicht bei 131° und schmilzt unter Zersetzung bei 134—136°. — Zerfließt an feuchter Luft allmählich unter Zersetzung. Zersetzt sich auch beim Aufbewahren in verschlossenen Gefäßen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Methyldiphenylphosphinoxyd (S. 782), Phenol und Jodwasserstoffsäure.

Tris-[3-nitro-phenyl]-phosphinoxyd[1] $C_{18}H_{12}O_7N_3P = (O_2N \cdot C_6H_4)_3PO$. *B.* Man trägt 5 Tle. des Hydrats des Triphenylphosphinoxyds (S. 783) in ein Gemisch von 10 Tln. rauchender Salpetersäure und 25 Tln. konz. Schwefelsäure so ein, daß die Temperatur nicht über 15—20° steigt, gießt dann die klare Lösung in viel Wasser und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus, der das Tris-[3-nitro-phenyl]-phosphinoxyd ungelöst läßt (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 324). — Blättchen (aus Eisessig). F: 242°. Verpufft bei höherer Temperatur. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Schwer löslich in kaltem Eisessig.

Phenylsulfhydrylphosphin (?), Phenylphosphinsulfid (?) $C_6H_7SP = C_6H_5 \cdot PH \cdot SH$ (?) bezw. $C_6H_5 \cdot PH_2S$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenylphosphin mit 1 At.-Gew. Schwefel in einer Wasserstoffatmosphäre auf dem Wasserbad, neben einer bei 138° schmelzenden Verbindung; man behandelt das Reaktionsgemisch mit Äther, der nur das Phenylphosphinsulfid aufnimmt (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 810). — Dicke, unangenehm riechende Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Äther (K., M., *B.* **10**, 811). — Wird von Wasser kaum verändert (K., M., *B.* **10**, 811). Spaltet sich bei längerem Erhitzen in Phenylphosphin, die Verbindung $C_{12}H_{10}S_2P_2$ (Isophosphenylsulfid) (s. u.) und Schwefelwasserstoff (K., M., *B.* **10**, 811, 815).

Diäthylphenylphosphinsulfid $C_{10}H_{15}SP = (C_2H_5)_2(C_6H_5)PS$. *B.* Man trägt gepulverten Schwefel in kleinen Portionen in Diäthylphenylphosphin (S. 758) ein, bis er nicht mehr in Lösung geht, und destilliert das entstandene Produkt; oberhalb 360° geht Diäthylphenylphosphinsulfid über (MICHAELIS, *A.* **181**, 355). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu langen Nadeln und schmilzt bei Handwärme. Unlöslich in Wasser. Riecht widerlich, an Mercaptan erinnernd.

Triphenylphosphinsulfid $C_{18}H_{15}SP = (C_6H_5)_3PS$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Triphenylphosphin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff (MICHAELIS, GLEICHMANN, *B.* **15**, 803; M., v. SODEN, *A.* **229**, 307). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157,5°; siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 360° (M., v. S.). Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (M., G.; M., v. S.).

Verbindung $C_{12}H_{10}S_2P_2 = (C_6H_5)_2P \cdot S \cdot PS$ (?) (Isophosphenylsulfid). *B.* Beim Leiten von trocknem Schwefelwasserstoff durch siedendes Phenyldichlorphosphin (Phosphenylchlorid, S. 763), neben der Verbindung $[(C_6H_5)_2PS]_2S$ (?) (S. 794) (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 815). Entsteht auch bei längerem Erhitzen von Phenylphosphinsulfid (?) (s. o.) (K., M., *B.* **10**, 811). — Sehr dicke, unangenehm riechende Flüssigkeit. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Diphenylphosphinigsäure $(C_6H_5)_2PO \cdot OH$ (S. 791) und Phosphorsäure.

Triphenylphosphinselenid $C_{18}H_{15}PSe = (C_6H_5)_3PSe$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Selen mit 3 Tln. Triphenylphosphin, bis die gelbgrüne Flüssigkeit sich zu bräunen beginnt, wäscht das Produkt mit Äther und nimmt es in Schwefelkohlenstoff auf, aus dem sich beim Verdunsten das Triphenylphosphinselenid abscheidet (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 308). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—186°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Eisessig, weniger in Äther, schwer in kaltem Alkohol und Petroläther.

2. Hydroxyphosphine C_7H_9OP.

1. ***p-Tolylhydroxyphosphin, p-Tolylphosphinoxyd*** $C_7H_9OP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2O$.

Dimethyl-p-tolyl-phosphinoxyd $C_9H_{13}OP = (CH_3)_2(CH_3 \cdot C_6H_4) \cdot PO$. *B.* Beim Eintragen von Quecksilberoxyd in eine Suspension von Dimethyl-p-tolyl-phosphin in viel Wasser (CZIMATIS, *B.* **15**, 2015; MICHAELIS, *A.* **293**, 283). — Strahlig-krystallinische, äußerst hygroskopische Masse. F: 95° (M.). — Wird in schwach alkalischer Lösung von Permanganat zu Dimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd (S. 788) oxydiert (M.). — $C_9H_{13}OP + HgCl_2 + H_2O$. Nädelchen (aus heißem Wasser). F: 156° (Cz.).

Diäthyl-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{11}H_{17}OP = (C_2H_5)_2(CH_3 \cdot C_6H_4)PO$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Sehr hygroskopische Krystalle. F: 74° (MICHAELIS, *A.* **293**, 290). — $C_{11}H_{17}OP + HgCl_2 + {}^1/_2H_2O$. F: 135° (M.).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von CHALLENGER, WILKINSON. *Soc.* **125**, 2675.

Diphenyl-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{19}H_{17}OP = (C_6H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)PO$. *B.* Man behandelt Diphenyl-p-tolyl-phosphin (S. 766) mit Brom und dann mit Kalilauge (DÖRKEN, *B.* **21**, 1511). — Krystalle (aus Alkohol). F: 129—130°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol.

Methyl-di-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{15}H_{17}OP = (CH_3)(CH_3\cdot C_6H_4)_2PO$. *B.* Beim Erhitzen des Methyl-tri-p-tolyl-phosphoniumjodids (S. 767) mit konz. Kalilauge oder beim Verdampfen der aus dem genannten Jodid mit Silberoxyd erhaltenen Lösung (MICHAELIS, *A.* **315**, 84). — Krystalle (aus Alkohol). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Benzol, weniger in Äther, unlöslich in Ligroin.

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{20}H_{18}OClP = (C_6H_4Cl)(CH_3\cdot C_6H_4)_2PO$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphin (S. 766) analog der folgenden Verbindung (MICHAELIS, *A.* **315**, 94). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin-Gemisch). F: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Tri-p-tolyl-phosphinoxyd $C_{21}H_{21}OP = (CH_3\cdot C_6H_4)_3PO$. *B.* Man versetzt Tri-p-tolyl-phosphin (S. 767) unter Wasser mit überschüssigem Brom, fügt dann Natronlauge im Überschusse hinzu und erwärmt unter fortwährendem Umrühren, bis Entfärbung eintritt; die erhaltene weiße Masse wird gewaschen, getrocknet und aus siedendem Benzol umkrystallisiert (M., *A.* **315**, 80). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus Benzol). Wird bei 100—110° wasserfrei. F: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{19}H_{18}NP = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)P\cdot NH\cdot C_6H_5$ und **Verbindung** $C_{20}H_{20}NP = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)P\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ s. S. 825.

Dimethyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_9H_{12}O_3NP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehen von Dimethyl-p-tolyl-phosphinoxyd mit einem Gemisch aus 1 Tl. konz. Salpetersäure und 2 Tln. konz. Schwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **293**, 283). — Gelbe Prismen. F: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — $C_9H_{12}O_3NP + HgCl_2$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 127°.

CH_3 · NO_2 · $OP(CH_3)_2$

Diäthyl-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{11}H_{16}O_3NP = (C_2H_5)_2[CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)]PO$. Öl (M., *A.* **293**, 290). — $C_{11}H_{16}O_3NP + HgCl_2$. F: 105° (M.).

Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3P = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)]_3PO$. *B.* Beim Eintragen von 10 Tln. fein gepulverten Tri-p-tolyl-phosphins (S. 767) in ein Gemisch von 20 Tln. rauchender Salpetersäure und 50 Tln. konz. Schwefelsäure unter Vermeidung von Erwärmung (M., *A.* **315**, 80). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem absol. Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Benzol. — Verpufft beim direkten Erhitzen ziemlich heftig. Läßt sich durch Zinn und Salzsäure zu der entsprechenden Aminoverbindung (S. 790) reduzieren.

Diphenyl-p-tolyl-phosphinsulfid $C_{19}H_{17}SP = (C_6H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)PS$. *B.* Beim Auflösen von Diphenyl-p-tolyl-phosphin (S. 766) und Schwefel in Schwefelkohlenstoff (DÖRKEN, *B.* **21**, 1512). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, mäßig in Alkohol, unlöslich in Äther.

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinsulfid $C_{20}H_{18}ClSP = (C_6H_4Cl)(CH_3\cdot C_6H_4)_2PS$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphin (S. 766) und Schwefel (M., *A.* **315**, 95). — Weiße Krystalle. F: 149°.

Tri-p-tolyl-phosphinsulfid $C_{21}H_{21}SP = (CH_3\cdot C_6H_4)_3PS$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-phosphin (S. 767) und Schwefel in Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen (M., *A.* **315**, 82). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 182°. Mäßig löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform.

[4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinselenid $C_{20}H_{18}ClPSe = (C_6H_4Cl)(CH_3\cdot C_6H_4)_2PSe$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphin und Selen (M., *A.* **315**, 95). — Weiße Nädelchen. F: 172°.

Tri-p-tolyl-phosphinselenid $C_{21}H_{21}PSe = (CH_3\cdot C_6H_4)_3PSe$. *B.* Beim vorsichtigen Erhitzen eines innigen Gemisches von Tri-p-tolyl-phosphin (S. 767) mit Selen (M., *A.* **315**, 83). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 193°. Sehr wenig löslich in Äther, mäßig in heißem Alkohol, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol.

2. ***Benzylhydroxyphosphin, Benzylphosphinoxyd*** $C_7H_9OP = C_6H_5\cdot CH_2\cdot PH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot PH_2O$.

Diäthylbenzylphosphinoxyd $C_{11}H_{17}OP = (C_2H_5)_2(C_6H_5\cdot CH_2)PO$. *B.* Bei der Destillation von (nicht näher beschriebenem) Diäthyldibenzylphosphoniumhydroxyd (COLLIE,

Soc. **53**, 724). Bei Oxydation von Diäthylbenzylphosphin (S. 770) mit Salpetersäure (C.). — Nadeln. Kp: 328—330°. Natrium erzeugt Diäthylbenzylphosphin.

Diphenylbenzylphosphinoxyd $C_{19}H_{17}OP = (C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)PO$. *B.* Beim Kochen von Phenoxydiphenylbenzylphosphoniumchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_5)_2(O \cdot C_6H_5)Cl$ (s. u.) mit Wasser (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2116). Entsteht auch beim Kochen von Diphenylbenzylphosphindichlorid (S. 787) mit Wasser (M., LA C.; DÖRKEN, *B.* **21**, 1506). — Weiße Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 192—193° (M., LA C.), 195—196° (D.). Löslich in Alkohol (M., LA C.; D.).

Tribenzylphosphinoxyd $C_{21}H_{21}OP = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3PO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Phosphoniumjodid PH_4I in auf 130° erhitztes Benzalchlorid (Bd. V, S. 297) entsteht ein harziges gelbrotes Produkt, das bei längerem Kochen mit Alkohol oder beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr Tribenzylphosphinoxyd liefert (FLEISSNER, *B.* **13**, 1665). Durch Erhitzen von Benzylchlorid mit PNa_3 in Xylol und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben dem als Hauptprodukt entstehenden Tetrabenzylphosphoniumchlorid (S. 771) (LETTS, COLLIE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **30**, 202; *Soc.* **42**, 725). Durch 4—5-stündiges Erhitzen von 5 g Benzaldehyd mit 10 g Phosphoniumjodid im geschlossenen Rohr auf 100° und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit Wasser, neben Benzylphosphinsäure (S. 811) und Dibenzylphosphinigsäure $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO \cdot OH$ (S. 796) (LITTHAUER, *B.* **22**, 2144, 2147). Durch Oxydation von Tribenzylphosphin (S. 771) an der Luft (LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 574, 624; *Soc.* **58**, 767). Bei der trocknen Destillation von Tetrabenzylphosphoniumhydroxyd (S. 771) (LETTS, COLLIE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **30**, 215; *Soc.* **42**, 724). Beim Behandeln von Tetrabenzylphosphoniumchlorid (S. 771) mit alkoh. Kalilauge (LETTS, COLLIE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **30**, 204 Anm.). Aus Tetrabenzylphosphoniumjodid (S. 771) mit starkem Alkali (LEDERMANN, *B.* **21**, 409). Bei der Destillation von Dibenzylphosphinigsäure (S. 796), neben anderen Produkten (LETTS, BL., *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 623; *B.* **24** Ref., 367). Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Benzylmagnesiumchlorid (S. 939) in ätherischer Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser, neben Dibenzylphosphinigsäure (SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675; vgl. PICKARD, KENYON, *Soc.* **89**, 264). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 210° bis 212° (LETTS, COLLIE), 213° (FL.; LED.; LITTH.), 214° (PI., KE.), 216—216,5° (korr.) (LETTS, BL.), 217° (S.). Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform (FL.), Eisessig und Schwefelkohlenstoff (LETTS, BL.). — Sublimiert nicht unzersetzt (FL.; LETTS, BL.). Absorbiert Chlorwasserstoff unter Bildung der Verbindung $4C_{21}H_{21}OP + 3HCl$ (s. u.) (COLLIE, *Soc.* **55**, 227; LETTS, BL.). Aus der alkoholisch-salzsauren Lösung von Tribenzylphosphinoxyd fallen auf Zusatz der alkoh. Lösungen von Metallchloriden Additionsprodukte nieder, die durch Wasser in ihre Komponenten zerlegt werden (FL.). Tribenzylphosphinoxyd liefert bei der Einw. von Halogenen in Eisessig lockere additionelle Verbindungen mit den Halogenen (LETTS, BL.). Liefert, in konz. Schwefelsäure unter Kühlung gelöst, mit rauchender Salpetersäure Tris-[4-nitro-benzyl]-phosphinoxyd (S. 787) (COLLIE, *Soc.* **55**, 225). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bei 150—170° entsteht Tris-[x-sulfo-benzyl]-phosphinoxyd (S. 789) (C.). Beim Schmelzen von Tribenzylphosphinoxyd mit Kali entstehen Dibenzylphosphinigsäure und Toluol (LETTS, BL.). Tribenzylphosphinoxyd verbindet sich in essigsaurer Lösung mit Acetylchlorid zu Acetoxytribenzylphosphoniumchlorid (S. 787) (C.). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Magnesium in Benzol entsteht eine bei 163—166° schmelzende magnesiumhaltige Verbindung (PI., KE.).

$7C_{21}H_{21}OP + 10Cl$. Schwach gelbe Krystalle. Unbeständig (LETTS, BL.). — $7C_{21}H_{21}OP + 10Br$ oder $5C_{21}H_{21}OP + 8Br$. Gelbes Krystallpulver. Wenig beständig (LETTS, C.; LETTS, BL.). — $7C_{21}H_{21}OP + 10I$. Rote Krystalle (LETTS, BL.).

$4C_{21}H_{21}OP + 3HCl$. *B.* Entsteht beim Überleiten von Chlorwasserstoff über gepulvertes Tribenzylphosphinoxyd (COLLIE, *Soc.* **55**, 227; LETTS, BL.). Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (C.). — $C_{21}H_{21}OP + HCl$. *B.* Scheidet sich aus einer Lösung von Tribenzylphosphinoxyd in warmer alkoholischer Salzsäure beim Erkalten aus (PI., KE., *Soc.* **89**, 269). Farblose Krystalle. F: 169° (Zers.). — $C_{21}H_{21}OP + HBr$ oder $4C_{21}H_{21}OP + 3HBr$ (LETTS, BL.). — $3C_{21}H_{21}OP + 2HI$ (LETTS, BL.).

$2C_{21}H_{21}OP + HCl + AuCl_3$. Gelbe Platten. F: 222,5° (PI., KE.). — $2C_{21}H_{21}OP + ZnI_2$. Tafeln (aus Alkohol) (LETTS, C.). — $3C_{21}H_{21}OP + HgCl_2$. Farblose Prismen oder Pyramiden (FL.). — $3C_{21}H_{21}OP + 2FeCl_3$. Schwefelgelbe Prismen (FL.). — $3C_{21}H_{21}OP + CoCl_2$. Blaue Nadeln (FL.). — $3C_{21}H_{21}OP + PdCl_2$. Braunrote krystallinische Masse (FL.). — $3C_{21}H_{21}OP + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (FL.; vgl. dagegen PI., KE.). — $4C_{21}H_{21}OP + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (LETTS, C.). F: 240—241° (Zers.) (PI., KE.).

Phenoxydiphenylbenzylphosphoniumchlorid $C_{25}H_{22}OClP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(C_6H_5)_2(O \cdot C_6H_5)Cl$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Diphenylphenoxyphosphin (S. 783) mit einem Überschuß von Benzylchlorid (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2115). — Krystallpulver. Beginnt bei

194^0 zu erweichen und schmilzt unter Zersetzung bei 232—236^0. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Phenol und Diphenylbenzylphosphinoxyd (S. 786).

Acetoxytribenzylphosphoniumchlorid $C_{23}H_{24}O_2ClP = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3P(O \cdot CO \cdot CH_3)Cl$. *B.* Aus Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) und Acetylchlorid in Eisessig (COLLIE, *Soc.* **55**, 227). — Krystallinisch. Zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten.

Diphenylbenzylphosphindichlorid $C_{19}H_{17}Cl_2P = (C_6H_5)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)PCl_2$. *B.* Aus Diphenylchlorphosphin (S. 763) und überschüssigem Benzylchlorid (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2117) bei 180^0 in mit Kohlendioxyd gefülltem Druckrohr (DÖRKEN, *B.* **21**, 1506). — Säulen. F: 187^0 (D.). Unlöslich in Äther und Benzol (D.). — Wird von Wasser (M., LA C.; D.) oder Alkohol (D.) rasch unter Bildung von Diphenylbenzylphosphinoxyd (S. 786) zerlegt.

Bis-[3-nitro-phenyl]-[4-nitro-benzyl]-phosphinoxyd $C_{19}H_{14}O_7N_3P = (O_2N \cdot C_6H_4)_2(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)PO$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Diphenylbenzylphosphinoxyd (S. 786) in ein Gemisch aus 2 Tln. rauchender Salpetersäure und 5 Tln. konz. Schwefelsäure (DÖRKEN, *B.* **21**, 1507). — Farbloses Krystallpulver (aus Eisessig). F: 206^0. Unlöslich in Alkohol, Äther, ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig.

Tris-[4-nitro-benzyl]-phosphinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3P = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_3PO$. *B.* Beim Eintragen von konz. Salpetersäure in eine Lösung von Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (COLLIE, *Soc.* **55**, 225). — Amorphe, weiße Substanz. Schmilzt gegen 100^0. — Wird von alkal. Kaliumpermanganat zu 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389) oxydiert.

Tribenzylphosphinsulfid $C_{21}H_{21}SP = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3PS$. *B.* Aus Tribenzylphosphin (S. 771) und Schwefel (LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 574; *B.* **24** Ref., 366). Bei der Destillation von saurem Tetrabenzylphosphoniumsulfat $C_{28}H_{28}P \cdot O \cdot SO_3H$ (S. 771) (LETTS, COLLIE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **30**, 214). — Nadeln (aus Alkohol oder siedendem Eisessig). F: 276^0 (L., BL.). Schwer löslich in siedendem Eisessig (L., BL.). Schwärzt sich am Licht (L., BL.).

Tribenzylphosphinselenid $C_{21}H_{21}PSe = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3PSe$. *B.* Aus Tribenzylphosphin (S. 771) und Selen (LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 568). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: $256,5^0$. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich langsam am Licht.

3. Hydroxyphosphine $C_8H_{11}OP$.

1. ***2.4-Dimethyl-phenylhydroxyphosphin, 2.4-Dimethyl-phenylphosphinoxyd*** $C_8H_{11}OP$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / POH_2

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{24}H_{27}OP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PO$. *B.* Man versetzt Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphin (S. 772) unter Wasser mit überschüssigem Brom, fügt Natronlauge im Überschuß hinzu und erhitzt unter Umrühren bis zur Entfärbung (MICHAELIS, *A.* **315**, 99). — Prismen.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphinsulfid $C_{24}H_{27}SP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PS$. *B.* Aus Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-phosphin (S. 772) und Schwefel in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen (M., *A.* **315**, 99). — Prismen. F: 167^0.

2. ***2.5-Dimethyl-phenylhydroxyphosphin, 2.5-Dimethyl-phenylphosphinoxyd*** $C_8H_{11}OP$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot POH_2$ / CH_3

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{24}H_{27}OP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PO$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphin (S. 773) mit Brom und Natronlauge (M., *A.* **315**, 100). — F: 173^0.

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphinsulfid $C_{24}H_{27}SP = [(CH_3)_2C_6H_3]_3PS$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-phosphin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff (M., *A.* **315**, 100). — F: 170^0.

4. Hydroxyphosphine $C_9H_{13}OP$.

1. ***4-Isopropyl-phenylhydroxyphosphin, 4-Isopropyl-phenylphosphinoxyd*** $C_9H_{13}OP = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot PH_2O$.

Verbindung $C_{18}H_{24}O_3PAl = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_2P \cdot O \cdot Al(OH)_2$ oder $C_{18}H_{22}O_3PAl = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_2PO \cdot O \cdot AlO$ s. Bd. V, S. 395.

2. ***2.4.5-Trimethyl-phenylhydroxyphosphin, 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinoxyd*** $C_9H_{13}OP$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ / ·CH₃ / H₂OP· / CH₃

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{27}H_{33}OP = [(CH_3)_3C_6H_2]_3PO$. *B.* Man behandelt Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphindibromid (s. u.) mit Alkali (MICHAELIS, *A.* **315**, 101). — Prismen (aus Alkohol). F: 222°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphindibromid $C_{27}H_{33}Br_2P = [(CH_3)_3C_6H_2]_3PBr_2$. *B.* Aus Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin (S. 774) und Brom (M., *A.* **315**, 101). — Krystalle (aus Alkohol).

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinsulfid $C_{27}H_{33}SP = [(CH_3)_3C_6H_2]_3PS$. *B.* Aus Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphin (S. 774) und Schwefel (M., *A.* **315**, 102). — Hexaeder (aus Alkohol). F: 192°.

2. Mono-hydroxyphosphin $C_nH_{n-11}OP$.

α-Naphthylhydroxyphosphin, α-Naphthylphosphinoxyd $C_{10}H_9OP = C_{10}H_7 \cdot PH \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot PH_2O$.

Tri-α-naphthyl-phosphinoxyd $C_{30}H_{21}OP = (C_{10}H_7)_3PO$. *B.* Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf α-Naphthylmagnesiumbromid (S. 941) in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser, neben Di-α-naphthylphosphinigsäure $(C_{10}H_7)_2PO \cdot OH$ (S. 799) (SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675). — Weißes Pulver. Nahezu unlöslich in den verschiedenen Lösungsmitteln.

B. Hydroxyphosphino-carbonsäuren.

Hydroxyphosphino-derivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Dimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd $C_9H_{11}O_3P = OP(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Man versetzt die sehr verdünnte, schwach alkalische Lösung von Dimethyl-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 784) nach und nach mit Kaliumpermanganatlösung (MICHAELIS, *A.* **293**, 284). — Farblose Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 240°. Siedet bei 15 mm unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $NH_4C_9H_{10}O_3P$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 212° (Zers.). — $Cu(C_9H_{10}O_3P)_2$. Blaugrünes Pulver. — $AgC_9H_{10}O_3P$. Farblose Krystalle. — $C_9H_{11}O_3P + AuCl_3$. Tafeln. — $C_9H_{11}O_3P + HgCl_2$. Weiße Nadeln. F: 154°. — $2C_9H_{11}O_3P + PtCl_4$. Tafeln. F: 234°.

Dimethyl-[4-anilinoformyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{15}H_{16}O_2NP = OP(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man vermischt das aus Dimethyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd (s. o.) und Phosphorpentachlorid erhaltene Dimethyl-[4-chlorformyl-phenyl]-phosphinoxyd mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (M., *A.* **293**, 288). — Blättchen (aus 30%igem Alkohol). F: 235°.

Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd $C_{11}H_{15}O_3P = OP(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Diäthyl-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 784) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (M., *A.* **293**, 290). — Öl. Siedet unzersetzt bei 15 mm Druck.

Diäthyl-[4-anilinoformyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{17}H_{20}O_2NP = OP(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man führt Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd (s. o.) mit Phosphorpentachlorid in Diäthyl-[4-chlorformyl-phenyl]-phosphinoxyd über und setzt dieses mit Anilin um (M., *A.* **293**, 290). — Blättchen. F: 198°.

[4-Chlor-phenyl]-bis-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd, 4''-Chlor-triphenylphosphinoxyd-dicarbonsäure-(4.4') $C_{20}H_{14}O_5ClP = OP(C_6H_4Cl)(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-di-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 785) durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung (MICHAELIS, *A.* **315**, 97). — Weiße Blättchen, die erst bei hoher Temperatur schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in kaltem Wasser. — $Ag_2C_{20}H_{12}O_5ClP$. Weißes Pulver.

Tris-[4-carboxy-phenyl]-phosphinoxyd, Triphenylphosphinoxyd-tricarbonsäure-(4.4'.4'') $C_{21}H_{15}O_7P = OP(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-phosphin (S. 767)

oder Tri-p-tolyl-phosphinoxyd (S. 785) durch allmähliche Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung bei 40—50° (M., *A.* **315**, 92). — Weißes, körnig krystallinisches Pulver. F: 247°. Bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, Äther und kaltem Wasser. — $Ag_3C_{21}H_{12}O_7P$. Weißer Niederschlag.

C. Hydroxyphosphino-sulfonsäure.

Tris-[x-sulfo-benzyl]-phosphinoxyd, Tribenzylphosphinoxyd-trisulfonsäure-(x.x'.x'') $C_{21}H_{21}O_{10}S_3P = OP(CH_2\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) mit konz. Schwefelsäure auf 150—170° (COLLIE, *Soc.* **55**, 226). — Sirupös. — $BaC_{21}H_{19}O_{10}S_3P$ (bei 120°). Amorph.

D. Hydroxyphosphino-derivate der Amine.

Hydroxyphosphino-derivate der Amine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Hydroxyphosphino-derivate des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N\cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

Tris-[3-amino-phenyl]-phosphinoxyd[1]) $C_{18}H_{18}ON_3P = (H_2N\cdot C_6H_4)_3PO$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 Tln. Tris-[3-nitro-phenyl]-phosphinoxyd (S. 784) in ein Gemisch aus 30 Tln. Zinn und 100—150 Tln. mäßig konzentrierter Salzsäure; man läßt 12 Stunden kalt stehen, erhitzt, verdünnt dann mit viel Wasser, entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt die zinnfreie Lösung, ohne einzudampfen, mit reiner Natronlauge (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 327). — Farblose Prismen (aus siedendem Alkohol) mit 1 Mol. Alkohol, der bei 100—110° entweicht. F: 258°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in stark alkalihaltigem Wasser; leicht löslich in Aceton; 100 Tle. Alkohol (D: 0,824) lösen bei 15° 0,713 Tle. alkoholfreie Base. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich und trocknen gummiartig ein. — Das Chloroplatinat ist ein gelber Niederschlag, der sich leicht in Salzsäure löst.

[3-Amino-phenyl]-bis-[3-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd[1]) $C_{22}H_{26}ON_3P = (H_2N\cdot C_6H_4)[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2PO$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[3-amino-phenyl]-phosphinoxyd (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100°; man löst die entstandene rötlichgelbe Masse in Wasser, filtriert und fügt Ammoniak hinzu (M., v. S., *A.* **229**, 332). — Nadeln. Schmilzt bei etwa 182—186°.

Tris-[3-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd[1]) $C_{24}H_{30}ON_3P = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3PO$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[3-amino-phenyl]-phosphinoxyd (s. o.) mit Methylalkohol und Methyljodid; man löst das Produkt in Wasser, filtriert und behandelt mit Ammoniak MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 332). — Krystalle (aus Alkohol). F: 149—152°. Krystallisiert aus Alkohol auch mit 1 Mol. Alkohol.

Tris-[3-acetamino-phenyl]-phosphinoxyd[1]) $C_{24}H_{24}O_4N_3P = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_3PO$. *B.* Man kocht Tris-[3-amino-phenyl]-phosphinoxyd (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und fällt die Lösung mit Äther (MICHAELIS, v. SODEN, *A.* **229**, 330). — Krystalle (aus wäßr. Alkohol oder aus verd. Essigsäure) mit $1H_2O$. Wird bei 130—150° wasserfrei. F: 186—187° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

Tris-[3-benzamino-phenyl]-phosphinoxyd[1]) $C_{39}H_{30}O_4N_3P = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_3PO$. *B.* Aus Tris-[3-amino-phenyl]-phosphinoxyd (s. o.) durch längeres Kochen mit Benzoylchlorid (M., v. S., *A.* **229**, 331). — Weißes mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol durch Wasser); enthält $1H_2O$; wird bei 110° wasserfrei. F: 166—168°. Unlöslich in Äther, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform.

Tris-[x.x-dibrom-3-amino-phenyl]-phosphinoxyd[1]) $C_{18}H_{12}ON_3Br_6P = [H_2N\cdot C_6H_2Br_2]_3PO$. *B.* Beim Versetzen einer heißen schwach salzsauren Lösung von Tris-[3-amino-

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von CHALLENGER, WILKINSON, *Soc.* **125**, 2675.

phenyl]-phosphinoxyd (S. 789) mit Bromwasser (M., v. S., *A.* **229**, 333). — Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung gegen 205—206°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in Äther und Benzol.

Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{10}H_{16}ONP = (CH_3)_2[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]PO$. *B.* Durch Eintragen von gepulvertem Quecksilberoxyd in Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 780) und darauffolgendes Erhitzen auf dem Wasserbad (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 22). — Weiße wasserhaltige Nädelchen (aus Äther). F: 62°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther.

Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{12}H_{20}ONP = (C_2H_5)_2[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]PO$. *B.* Durch Erhitzen von Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 780) mit Quecksilberoxyd (M., SCH., *A.* **260**, 25). — Nadeln (aus Äther) mit 1 H_2O, das bei 100° entweicht. F: 65°. Zerfließt in Alkohol und Chloroform.

Methyl-phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{15}H_{18}ONP = (CH_3)(C_6H_5)[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]PO$. *B.* Durch Kochen von Methyl-diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphoniumjodid mit Kalilauge (M., SCH., *A.* **260**, 32). — Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). F: 146°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{20}H_{20}ONP = (C_6H_5)_2[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]PO$. *B.* Durch Kochen von Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 781) mit überschüssigem Eisenchlorid (M., SCH., *A.* **260**, 30). — Weiße Nadeln. F: 183,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinoxyd $C_{24}H_{30}ON_3P = [(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_3PO$. *B.* Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Dimethylanilin erst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsproduktes mit siedendem Wasser; nebenbei entstehen weißer Phosphor, 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239), 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 315), Krystallviolett (Bd. XIII, S. 756) und andere Verbindungen (LEMOULT, *C. r.* **140**, 249). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Löslich in verd. Salzsäure.

Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid $C_{10}H_{16}NSP = (CH_3)_2[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]PS$. *B.* Aus Dimethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 780) und der berechneten Menge Schwefel in Chloroform (M., SCH., *A.* **260**, 23). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 155°. Färbt sich am Licht leicht gelb.

Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid $C_{12}H_{20}NSP = (C_2H_5)_2[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]PS$. *B.* Aus Diäthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin (S. 780) und der berechneten Menge Schwefel in Chloroform (M., SCH., *A.* **260**, 25). — Weiße Krystalle. F: 148°.

Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphinsulfid $C_{20}H_{20}NSP = (C_6H_5)_2[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]PS$. *B.* Durch Kochen vom Diphenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-phosphin mit der berechneten Menge Schwefel in Schwefelkohlenstoff unter Rückfluß (M., SCH., *A.* **260**, 30). — Weiße Nadeln. F: 183°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

2. Hydroxyphosphino-derivat des 2-Amino-toluols (o-Toluidins) $C_7H_9N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 772).

Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd $C_{21}H_{24}ON_3P = [H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_3PO$. *B.* Aus Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinoxyd (S. 785) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **315**, 81). — Weiße Nädelchen (aus siedendem Alkohol) mit 1 Mol. Alkohol. Wird beim Liegen an der Luft oder beim Erhitzen auf 100—110° alkoholfrei. F: 235°.

3. Phosphinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R\cdot P^{III}(OH)_2$ bezw. $R\cdot P^{V}H(OH)_3$ bezw. $R\cdot P^{V}H(:O)\cdot OH$.]

In der Literatur werden die Verbindungen $R\cdot P(OH)_2$ bezw. $R\cdot PH(:O)\cdot OH$ als Alkylphosphinigsäuren, die Verbindungen $(R)(R')PO\cdot OH$ aber als Dialkylphosphinsäuren bezeichnet, während diese folgerichtig Dialkylphosphinigsäuren heißen müßten; diese Bezeichnung wird auch im folgenden angewandt, meist unter Zufügung der Literatur-Namen.

A. Phosphinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monophosphinigsäuren $C_nH_{2n-5}O_2P$.

1. **Benzolphosphinigsäure, Phenylphosphinigsäure** (phosphenylige Säure) $C_6H_7O_2P = C_6H_5 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus Phenylphosphin (S. 757) durch Oxydation an der Luft (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 810). Aus Phenyldichlorphosphin (Phosphenylchlorid, S. 763) beim Eintropfen in überschüssiges Wasser (MICHAELIS, ANANOW, *B.* **7**, 1688; M., *A.* **181**, 303). Entsteht auch aus Phenyldichlorphosphin und Alkohol (Kö., M., *B.* **10**, 816). — Blättchen. F: ca. 70°; 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 7,24 Tle., bei 100° 211,44 Tle. (M., A.; M.). Leicht löslich in Alkohol (M., A.), schwer in Äther (Kö., M., *B.* **10**, 818). — Zerfällt bei der Destillation in Phenylphosphin (S. 757), Benzol und Metaphosphorsäure (M., *A.* **181**, 305). Ist an der Luft beständig, wird aber durch oxydierende Substanzen, sowie durch SO_2 (unter Abscheidung von Schwefel) und durch $HgCl_2$ zu Phenylphosphinsäure (S. 803) oxydiert (M., *A.* **181**, 305). Chlor wirkt in der Kälte nicht auf Phenylphosphinigsäure ein; bei Wasserbadtemperatur ist die Reaktion sehr lebhaft, wobei Phenylphosphin und eine zähe Masse, die mit Wasser Phenylphosphinsäure liefert, entstehen (M., A.; M., *A.* **181**, 320). Phosphorpentachlorid reagiert sehr stürmisch unter Bildung von Phenylphosphinsäuredichlorid (S. 804), Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff (M., A.; M., *A.* **181**, 314). — $NH_4C_6H_6O_2P$. Tafeln (aus Alkohol). Sehr zerfließlich an der Luft, leicht löslich in Äther (M., A.; M., *A.* **181**, 308). — $KC_6H_6O_2P + 2H_2O$. Nadeln. Sehr zerfließlich an der Luft, schwer löslich in Alkohol (M., A.; M., *A.* **181**, 306). — $Ca(C_6H_6O_2P)_2$ (bei 150°). Blätter. Löslich in Wasser und Alkohol (M., A.; M., *A.* **181**, 309). — $Ba(C_6H_6O_2P)_2 + 4H_2O$. Krystalle. Wird bei 160° wasserfrei; nicht zerfließlich; löslich in Wasser und Alkohol (M., *A.* **181**, 308). — $Pb(C_6H_6O_2P)_2$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln oder Schuppen (M., A.; M., *A.* **181**, 310). — $Fe(C_6H_6O_2P)_3$. Weißer, körniger Niederschlag. Entzündet sich beim Erhitzen auf 180°; unlöslich in Wasser und kalter Salzsäure; löst sich in heißer konzentrierter Salzsäure und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als zähes Harz ab (M., A.; M., *A.* **181**, 309). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_6H_7O_2P$. Prismen. F: 135°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol (M., OSTER, *A.* **270**, 133). — p-Tolylhydrazinsalz $C_7H_{10}N_2 + C_6H_7O_2P$. Nadeln. F: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol (M., O.). — N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin-Salz $C_{13}H_{14}N_2 + C_6H_7O_2P$. Prismen. F: 108°; leichter löslich in Wasser als die beiden vorhergehenden Salze (M., O.).

Methylphenylphosphinigsäure, „Methylphenylphosphinsäure" $C_7H_9O_2P = (CH_3)(C_6H_5)PO \cdot OH$. *B.* Man behandelt Phenyldichlorphosphin (S. 763) mit Piperidin, führt die dabei erhaltene Verbindung $C_6H_5 \cdot P(NC_5H_{10})_2$ (Syst. No. 3038) durch Methyljodid in das Jodmethylat $(CH_3)(C_6H_5)PI(NC_5H_{10})_2$ (Syst. No. 3038) über, stellt aus diesem mit Silberoxyd die freie Base dar und erhitzt diese auf 150° (MICHAELIS, *A.* **293**, 203, 220; vgl. M., *B.* **31**. 1041, 1043, 1044). — Nadeln. F: 133°; sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (M., *A.* **293**, 221). — $AgC_7H_8O_2P$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (M., *A.* **293**, 221).

Phenylphosphinigsäure-monoäthylester $C_8H_{11}O_2P = C_6H_5 \cdot P(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot PH(:O) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Diäthylester (s. u.) durch Wasser (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 817). — Dicke, aromatisch riechende Flüssigkeit. Leicht löslich in Äther. — Beim Versetzen mit wenig Wasser entsteht ein in Schuppen krystallisierendes Hydrat, das aber im Vakuum über Schwefelsäure wieder den flüssigen Ester gibt. Durch überschüssiges Wasser wird der Monoäthylester zu Phenylphosphinigsäure hydrolysiert.

Phenylphosphinigsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_2P = C_6H_5 \cdot P(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenyldichlorphosphin (Phosphenylchlorid, S. 763) und trocknem Natriumäthylat bei Gegenwart von Äther (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 817). — Leicht bewegliche, furchtbar riechende Flüssigkeit. Kp: 235°. D^{16}: 1,032. Unlöslich in Wasser. — Beim Stehen mit Wasser wird allmählich Phenylphosphinigsäure-monoäthylester (s. o.) gebildet.

Diphenylphosphinigsäure, „Diphenylphosphinsäure" $C_{12}H_{11}O_2P = (C_6H_5)_2PO \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Phenyldichlorphosphin (S. 763) auf 100°, läßt 1 Mol.-Gew. Wasser zutropfen und erhitzt dann weiter auf 200° und schließlich auf 260°, bis eine einheitliche Schmelze entstanden ist; nach dem Erkalten entzieht man der Schmelze zunächst durch Auskochen mit Wasser Phenylphosphinigsäure (s. o.) und Phenylphosphinsäure (S. 803) und dann durch Auskochen mit Alkohol Diphenylphosphinigsäure (GÖTTER, MICHAELIS, *B.* **11**, 885). Aus Diphenylphosphin durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Chlor und mit Wasser oder beim Erhitzen mit Salpetersäure (MI., GLEICHMANN, *B.* **15**, 802). Aus Diphenyl-

chlorphosphin (S. 763) bei Berührung mit feuchter Luft (MI., *B.* **10**, 627; MI., LINK, *A.* **207**, 209), mit Wasser (MI., LINK), sowie mit Natronlauge (MI., GLEI.), ferner beim Kochen mit Salpetersäure (MI., LINK). Aus Diphenylphenoxyphosphin (S. 783) durch Kochen mit Wasser oder Natronlauge (MI., LA COSTE, *B.* **18**, 2112). Aus Diphenylphosphortrichlorid (s. u.) durch heißes Wasser (MI., *B.* **10**, 627). — Haarfeine, sehr lange Nadeln (aus heißer Salpetersäure). F: 190° (MI., *B.* **10**, 628). D_4 (fest): 1,331 (Krystalle), 1,347 (gepulvert) (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem; leicht löslich in heißer konzentrierter Salpetersäure (MI., *B.* **10**, 628). — Diphenylphosphinigsäure verliert bei 230° $^1/_2$ H_2O unter Bildung des Anhydrids $(C_6H_5)_4P_2O_3$ (Gö., MI.). Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Benzol und Phosphorsäure (Gö., MI.). — $AgC_{12}H_{10}O_2P$. Nadeln (aus Wasser) (MICHAELIS, GRAEFF, *B.* **8**, 1305; MI., *B.* **10**, 628). — $Ca(C_{12}H_{10}O_2P)_2 + 3H_2O$. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (Gö., MI.).

Diphenylphosphinigsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_2P = (C_6H_5)_2PO\cdot O\cdot C_2H_5$. Nadeln. F: 165° (GÖTTER, MICHAELIS, *B.* **11**, 888).

Diphenylphosphinigsäure-phenylester $C_{18}H_{15}O_2P = (C_6H_5)_2PO\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man bereitet das nicht näher beschriebene Chlorid der Diphenylphosphinigsäure und erhitzt es mit Phenol (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2114). Bei der Oxydation von Diphenylphenoxyphosphin (S. 783) mit Sauerstoff oder Luft (M., LA C., *B.* **18**, 2112). Durch Übergießen des aus Diphenylphenoxyphosphin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen, aber nicht rein dargestellten Diphenylphenoxyphosphordibromids $(C_6H_5)_2P(O\cdot C_6H_5)Br_2$ mit Wasser (MI., LA C., *B.* **18**, 2113). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 135—136°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

[α-Oxy-äthyl]-phenyl-phosphinigsäure, „[α-Oxy-äthyl]-phenyl-phosphinsäure" $C_8H_{11}O_3P = [CH_3\cdot CH(OH)](C_6H_5)PO\cdot OH$. *B.* Man tröpfelt 1 Mol.-Gew. Phenyldichlorphosphin (S. 763) in etwas mehr als 1 Mol.-Gew. eisgekühlten Acetaldehyd, gießt dann in Wasser und verjagt die gebildete Salzsäure durch Abdampfen (MICHAELIS, *A.* **293**, 221). — Nadeln. F: 104°. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Ba(C_8H_{10}O_3P)_2 + 2H_2O$. Nadeln.

[α-Oxy-benzyl]-phenyl-phosphinigsäure, „[α-Oxy-benzyl]-phenyl-phosphinsäure" $C_{13}H_{13}O_3P = [C_6H_5\cdot CH(OH)](C_6H_5)PO\cdot OH$. *B.* Man läßt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Phenyldichlorphosphin und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in verd. Ammoniak einfließen, schüttelt den unverbrauchten Benzaldehyd mit Äther aus, versetzt dann mit etwas überschüssiger Salzsäure und zieht die gebildete Säure durch Äther aus (MICHAELIS, *A.* **293**, 222). — Körniges Pulver. F: 112—114°. — $Ba(C_{13}H_{12}O_3P)_2 + H_2O$.

[α-Acetyl-isobutyl]-phenyl-phosphinigsäure, [α-Isopropyl-acetonyl]-phenyl-phosphinigsäure („Diacetonphenylphosphinsäure") $C_{12}H_{17}O_3P = [(CH_3)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)](C_6H_5)PO\cdot OH$. *B.* Man trägt allmählich und unter Kühlung 35 g Phosphorpentoxyd in ein Gemisch aus 20 g Phenyldichlorphosphin und 30 g reinem Aceton ein, übergießt das Produkt mit Wasser, erhitzt kurze Zeit zum Sieden und filtriert heiß, wobei ein Öl zurückbleibt; aus dem Filtrat krystallisiert „Diacetonphenylphosphinsäure"; das Öl, welches auch noch ziemlich viel „Diacetonphenylphosphinsäure" enthält, löst man in Ammoniak, schüttelt die Lösung mit Äther aus, kocht die ammoniakalische Lösung auf und übersättigt mit Salzsäure; die hierbei gewonnene Säure krystallisiert man aus Wasser um (MICHAELIS, *B.* **19**, 1010). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 86° und ist in kaltem Wasser und Äther schwer löslich, in Alkohol leicht löslich. Sie wird bei längerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur, schneller bei 100°, wasserfrei. Die wasserfreie Verbindung bildet eine glasige, in Äther leicht lösliche Masse. Versetzt man die äther. Lösung mit wenig Wasser, so erstarrt sie unter Bildung des Hydrats. — $AgC_{12}H_{16}O_3P$. Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser.

P.P-Dirhodan-phenylphosphin (?), Phenyldirhodanphosphin (?) $C_8H_5N_2S_2P = C_6H_5\cdot P(S\cdot CN)_2$(?) s. S. 763.

P.P-Dichlor-phenylphosphin, Phenyldichlorphosphin (Phosphenylchlorid) $C_6H_5Cl_2P = C_6H_5\cdot PCl_2$ s. S. 763.

Diphenylorthophosphinigsäure-trichlorid, Diphenylphosphortrichlorid $C_{12}H_{10}Cl_3P = (C_6H_5)_2PCl_3$. *B.* Aus Diphenylchlorphosphin (S. 763) und Chlor (MICHAELIS, *B.* **10**, 627). — Krystallinisch. Wird durch heißes Wasser in Diphenylphosphinigsäure übergeführt.

Phenylorthophosphinigsäure-trijodid $C_6H_6I_3P = C_6H_5\cdot PHI_3$. Als solches ist vielleicht die Verbindung von Phenyldijodphosphin mit Jodwasserstoff $C_6H_5\cdot PI_2 + HI$ s. S. 764 aufzufassen.

Diphenylphosphinigsäure-diäthylamid $C_{16}H_{20}ONP = (C_6H_5)_2PO \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von 10 g Natrium auf eine Lösung von 10 g Phosphorsäure-dichlorid-diäthylamid (Bd. IV, S. 131) und 16,5 g Brombenzol in 100 ccm wasserfreiem Äther (MICHAELIS, SCHALL, *A.* **326**, 183). — Farblose Krystalle (aus Äther). F: 138°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien, weniger löslich in Äther, etwas löslich in heißem Wasser. — Wird von konz. Salzsäure unter Bildung von Diphenylphosphinigsäure (S. 791) und Diäthylamin zersetzt.

Phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_2P = C_6H_5 \cdot P:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man vermischt unter Kühlung die äther. Lösungen von 1 Mol.-Gew. Phenyldichlorphosphin (S. 763) und 3 Mol.-Gew. Phenylhydrazin und läßt etwa $^1/_2$ Stde. stehen (MICHAELIS, OSTER, *A.* **270**, 129). — Blättchen (aus Essigester). F: 152°. Riecht nach Phenylphosphin. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. — Beim Kochen mit Wasser wird das Phenylhydrazinsalz der Phenylphosphinigsäure (S. 791) gebildet. Phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon wird von Säuren leicht, von Alkalien langsam in Phenylhydrazin und Phenylphosphinigsäure zerlegt.

Phenylphosphinigsäure-p-tolylhydrazon $C_{13}H_{13}N_2P = C_6H_5 \cdot P:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon. — Prismen. F: 162°; liefert beim Kochen mit Wasser das p-Tolylhydrazinsalz der Phenylphosphinigsäure (S. 791) (MICHAELIS, OSTER, *A.* **270**, 131).

Phenylphosphinigsäure-phenylbenzylhydrazon $C_{19}H_{17}N_2P = C_6H_5 \cdot P:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem Phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon. — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 141°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwerer in Äther (MICHAELIS, OSTER, *A.* **270**, 132). — Zerfällt mit Säuren in die Komponenten, ist aber beständig gegen Alkalien; gibt bei längerem Kochen mit Wasser das N-Phenyl-N-benzyl-hydrazin-Salz der Phenylphosphinigsäure (S. 791) (M., O.).

4-Chlor-benzol-phosphinigsäure-(1), 4-Chlor-phenylphosphinigsäure $C_6H_6O_2ClP = C_6H_4Cl \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_4Cl \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Man läßt [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin (S. 764) tropfenweise in Wasser fließen (MICHAELIS, *A.* **293**, 225). — Nädelchen, Blättchen oder lange Spieße (aus Wasser). F: 130—131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol. — $NH_4C_6H_5O_2ClP$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_6H_5O_2ClP)_2 + 4H_2O$. Blauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_6H_5O_2ClP)_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2ClP$. Hellgelbe Blättchen oder goldgelbe Nadeln. F: 169°. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,25 Tle. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Chlor-phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{10}N_2ClP = C_6H_4Cl \cdot P:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der äther. Lösungen von [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin und Phenylhydrazin unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **293**, 236). — Blättchen (aus Benzol). F: 161° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther. Geht beim Kochen mit Wasser in das Phenylhydrazinsalz der 4-Chlor-phenylphosphinigsäure über.

4-Brom-benzol-phosphinigsäure-(1), 4-Brom-phenylphosphinigsäure $C_6H_6O_2BrP = C_6H_4Br \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_4Br \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-dichlorphosphin (S. 764) und Wasser (MICHAELIS, *A.* **293**, 238). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 143°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und heißem Wasser. — $NH_4C_6H_5O_2BrP$. Blättchen. — $KC_6H_5O_2BrP$ (bei 90°). Platten. Zieht Wasser aus der Luft an. — $Cu(C_6H_5O_2BrP)_2$. Blaues Krystallpulver. — $Ca(C_6H_5O_2BrP)_2$ (bei 120°). Warzen (aus heißem Wasser). — $Ba(C_6H_5O_2BrP)_2 + H_2O$. Blättchen. — $Pb(C_6H_5O_2BrP)_2$. Niederschlag. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_6H_6O_2BrP$. Prismen (aus Wasser). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_6H_6O_2BrP$. Blättchen. F: 181° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und heißem Wasser.

4-Brom-phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{10}N_2BrP = C_6H_4Br \cdot P:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-dichlorphosphin und Phenylhydrazin in trocknem Äther (M., *A.* **293**, 247). — Kryställchen (aus Benzol). F: 160°. Schwer löslich in Äther. — Liefert beim Kochen mit Wasser das Phenylhydrazinsalz der 4-Brom-phenylphosphinigsäure.

Bis-[3-nitro-phenyl]-phosphinigsäure[1]) $C_{12}H_9O_6N_2P = (O_2N \cdot C_6H_4)_2PO \cdot OH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. Diphenylphosphinigsäure in ein abgekühltes Gemisch

[1]) So formuliert in Analogie mit 3-Nitro-phenylphosphinsäure (S. 806) und mit Bis-[3-nitro-phenyl]-arsinigsäure (S. 860). Redaktion dieses Handbuchs.

aus 3 Tln. konz. Schwefelsäure und 2 Tln. rauchender Salpetersäure unter Kühlung (DÖRKEN, *B.* **21**, 1513). — Krystalle (aus Eisessig). F: 268°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — Verpufft beim Erhitzen. Geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die Bis-[3-amino-phenyl]-phosphinigsäure (S. 802) über. — $NH_4C_{12}H_8O_6N_2P$. Gelbe Säulen. F: 260°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $KC_{12}H_8O_6N_2P + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $AgC_{12}H_8O_6N_2P$. Krystallpulver. Löslich in Wasser. — $Ba(C_{12}H_8O_6N_2P)_2 + 6H_2O$. Gelber krystallinischer Niederschlag. — $Pb(C_{12}H_8O_6N_2P)_2$. Gelblicher Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

Diphenylthiophosphinigsäure-O-phenylester $C_{18}H_{15}OSP = (C_6H_5)_2PS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Diphenylphenoxyphosphin (S. 783) und Schwefel in Schwefelkohlenstoff (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2114). — Nadeln (aus siedendem Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in CS_2.

P.P-Dirhodan-phenylphosphin (?), Phenyldirhodanphosphin (?) $C_8H_5N_2S_2P = C_6H_5\cdot P(S\cdot CN)_2(?)$ s. S. 763.

Verbindung $C_{24}H_{20}S_3P_2 = [(C_6H_5)_2PS]_2S(?)$. *B.* Entsteht neben der Verbindung $C_{12}H_{10}S_2P_2 = (C_6H_5)_2P\cdot S\cdot PS(?)$ (Isophosphenylsulfid, S. 784), bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf fast zum Sieden erhitztes Phenyldichlorphosphin (S. 763) (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 816). — Weiße, fast geruchlose Krystalle. F: 192—193°. — Wird von Wasser kaum verändert; Salpetersäure oxydiert heftig zu Diphenylphosphinigsäure (S. 791).

Diphenylselenophosphinigsäure-O-phenylester $C_{18}H_{15}OPSe = (C_6H_5)_2PSe\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylphenoxyphosphin (S. 783) mit Selen (MICHAELIS, LA COSTE, *B.* **18**, 2115). — Nädelchen oder Körner (aus siedendem Alkohol). F: 114—115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. Phosphinigsäuren $C_7H_9O_2P$.

1. ***1-Methyl-benzol-phosphinigsäure-(2), o-Toluolphosphinigsäure, o-Tolylphosphinigsäure*** $C_7H_9O_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(OH)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Zersetzen von o-Tolyl-dichlorphosphin (S. 765) mit Wasser (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 223). — Dickes Öl. Leicht löslich in Alkohol und in Ammoniak (MI., PA.). — Geht beim Erwärmen im Luftstrom in o-Tolylphosphinsäure (S. 807) über (MI., *A.* **293**, 293). — Salze: MI., PA. — Kupfersalz. Schwachblauer amorpher Niederschlag. — $Ca(C_7H_8O_2P)_2 + H_2O$. Blättchen. Wird bei 110° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser. — Bleisalz. Flockiger Niederschlag, der sich in verd. Essigsäure löst.

2. ***1-Methyl-benzol-phosphinigsäure-(3), m-Toluolphosphinigsäure, m-Tolylphosphinigsäure*** $C_7H_9O_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(OH)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Aus m-Tolyl-dichlorphosphin (S. 765) durch Wasser (MICHAELIS, *A.* **293**, 304). — Sirup. — $NH_4C_7H_8O_2P$. Glanzlose Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $KC_7H_8O_2P$. Blättrige Masse. Zerfließt an der Luft. — $Ba(C_7H_8O_2P)_2$ (bei 100°). Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_9O_2P$. Gelbe Nadeln. F: 131° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3. ***1-Methyl-benzol-phosphinigsäure-(4), p-Toluolphosphinigsäure, p-Tolylphosphinigsäure*** $C_7H_9O_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(OH)_2$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von p-Tolylphosphin (S. 765) an der Luft (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 234). Aus p-Tolyl-dichlorphosphin (S. 769) und Wasser (MI., PA., *A.* **212**, 218). — Platten (aus Alkohol). F: 104—105°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser (MI., PA.). — Zerfällt beim Erhitzen in p-Tolylphosphin und p-Tolylphosphinsäure (S. 809) (MI., PA.). — $NH_4C_7H_8O_2P$. Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol. Ziemlich beständig an der Luft (MI., PA.). — $KC_7H_8O_2P$. Nadeln. Zerfließt leicht an der Luft (MI., PA.). — $Cu(C_7H_8O_2P)_2 + 4H_2O$. Bläuliche Blättchen, auch Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 70° (MI., PA.). — $Ba(C_7H_8O_2P)_2 + H_2O$. Blättchen (MI., PA.). — $Pb(C_7H_8O_2P)_2$. Perlmutterglänzende Schuppen (MI., PA.). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_9O_2P$. Nadeln. F: 161°; sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser, leicht in Alkohol (MI., OSTER, *A.* **270**, 134).

Methyl-p-tolyl-phosphinigsäure, „Methyl-p-tolyl-phosphinsäure" $C_8H_{11}O_2P = (CH_3)(CH_3\cdot C_6H_4)PO\cdot OH$. *B.* Man behandelt p-Tolyl-dichlorphosphin (S. 769) mit Piperidin, führt die dabei erhaltene Verbindung $CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(NC_5H_{10})_2$ (Syst. No. 3038) durch Methyljodid in das Jodmethylat $(CH_3)(CH_3\cdot C_6H_4)PI(NC_5H_{10})_2$ (Syst. No. 3038) über, stellt aus diesem

mit Silberoxyd die freie Base dar und erhitzt diese auf 150° und schließlich auf 180°, bis die alkal. Reaktion vollständig verschwunden ist (MICHAELIS, *B.* **31**, 1046; vgl. M., *A.* **293**, 203); man reinigt die Säure durch Darstellung des Silbersalzes (M., *B.* **31**, 1046). — Nadeln. F: 120°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (M., *B.* **31**, 1046). — $AgC_8H_{10}O_2P$. Schuppen (M., *B.* **31**, 1046).

p-Tolylphosphinigsäure-diäthylester $C_{11}H_{17}O_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Behandeln von p-Tolyl-dichlorphosphin mit alkoholfreiem Natriumäthylat (M., P., *A.* **212**, 222). — Dickes Öl. Kp: 280°. Riecht unangenehm, äußerst haftend. — Zerfällt durch Wasser in Alkohol und p-Tolylphosphinigsäure.

Phenyl-p-tolyl-phosphinigsäure, „Phenyl-p-tolyl-phosphinsäure" $C_{13}H_{13}O_2P = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)PO\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-phosphortrichlorid (s. u.) beim Erwärmen mit Wasser (M., *A.* **315**, 59). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder heißem Wasser). F: 116°. — Beim Eintragen in abgekühlte rauchende Salpetersäure entsteht [3-Nitro-phenyl]-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinigsäure (s. u.). — Das Silbersalz und Bleisalz bilden weiße, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Di-p-tolyl-phosphinigsäure, „Di-p-tolylphosphinsäure" $C_{14}H_{15}O_2P = (CH_3\cdot C_6H_4)_2PO\cdot OH$. *B.* Aus Di-p-tolyl-phosphortrichlorid (s. u.) durch Wasser (M., *A.* **315**, 63). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder heißem Wasser). F: 135°. — Das Phenylhydrazinsalz krystallisiert aus Alkohol in Nädelchen.

[α-Acetyl-isobutyl]-p-tolyl-phosphinigsäure, p-Tolyl-[α-isopropyl-acetonyl]-phosphinigsäure („Diaceton-p-tolylphosphinsäure") $C_{13}H_{19}O_3P = [(CH_3)_2CH\cdot CH(CO\cdot CH_3)](CH_3\cdot C_6H_4)PO\cdot OH$. *B.* Aus p-Tolyl-dichlorphosphin, Aceton und Phosphorpentoxyd wie „Diacetonphenylphosphinsäure" (S. 792) (MICHAELIS, *B.* **19**, 1012). — Blättchen (aus Wasser). F: 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{13}H_{18}O_3P$. Nadeln.

P.P-Dirhodan-p-tolylphosphin (?), p-Tolyl-dirhodanphosphin (?) $C_9H_7N_2S_2P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot P(S\cdot CN)_2(?)$ s. S. 769.

Phenyl-p-tolyl-orthophosphinigsäure-trichlorid, Phenyl-p-tolyl-phosphortrichlorid $C_{13}H_{12}Cl_3P = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)PCl_3$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin (S. 769) und Chlor (M., *A.* **315**, 59). — Hellgelbe Krystallmasse. — Gibt beim Erwärmen mit Wasser Phenyl-p-tolyl-phosphinigsäure.

Di-p-tolyl-orthophosphinigsäure-trichlorid, Di-p-tolyl-phosphortrichlorid $C_{14}H_{14}Cl_3P = (CH_3\cdot C_6H_4)_2PCl_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-chlorphosphin (S. 769) und Chlor (MI., *A.* **315**, 56, 63). — Hellgelbe Krystallmasse. — Liefert mit Wasser Di-p-tolyl-phosphinigsäure (s. o.).

2-Chlor-toluol-phosphinigsäure-(4), 3-Chlor-4-methyl-phenylphosphinigsäure $C_7H_8O_2ClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3-Chlor-4-methyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 769) mit Wasser (MELCHIKER, *B.* **31**, 2916). — Nädelchen (aus Benzol). F: 70°. — $NH_4C_7H_7O_2ClP$. Blättchen. — $Ba(C_7H_7O_2ClP)_2$. Verfilzte Nadeln. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_8O_2ClP$. Blättchen. F: 156,5°.

CH_3 · Cl · PO_2H_2

[3-Nitro-phenyl]-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinigsäure $C_{13}H_{11}O_6N_2P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Phenyl-p-tolyl-phosphinigsäure (s. o.) in abgekühlte rauchende Salpetersäure (MICHAELIS, *A.* **315**, 60). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 205°. Verpufft bei direktem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $AgC_{13}H_{10}O_6N_2P$. Weißer Niederschlag.

CH_3 · NO_2 · $P(C_6H_4\cdot NO_2)O_2H$

Bis-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-phosphinigsäure $C_{14}H_{13}O_6N_2P = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)]_2PO\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen der Di-p-tolyl-phosphinigsäure (s. o.) in abgekühlte rauchende Salpetersäure (MI., *A.* **315**, 63). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Verpufft bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Das Silbersalz bildet einen weißen Niederschlag.

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-O-äthylester $C_{16}H_{19}OSP = (CH_3\cdot C_6H_4)_2PS\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man erhitzt Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid (S. 796) mit der berechneten Menge Natriumäthylat (aus Alkohol in äther. Lösung mit Natrium erhalten) einige Zeit im Wasserbade und verdunstet das Filtrat (MI., *A.* **315**, 69). — F: 41—42°. Auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-O-phenylester $C_{20}H_{19}OSP = (CH_3\cdot C_6H_4)_2PS\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid mit überschüssigem Phenol auf 160—170° (MI., *A.* **315**, 69). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°.

Di-p-tolyl-monothiophosphinigsäure-anhydrid $C_{28}H_{28}OS_2P_2 = [(CH_3\cdot C_6H_4)_2PS]_2O$. *B.* Aus Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid durch Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf

130—140° (Mi., A. **315**, 66). — Kryställchen (aus heißem 95%igem Alkohol). F: 165—166°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Äther. Unlöslich in Natronlauge und Ammoniak.

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid $C_{14}H_{14}ClSP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2PSCl$. *B.* Neben nicht näher beschriebenem p-Tolyl-thiophosphinsäure-dichlorid bei Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von $PSCl_3$ und Toluol (Mi., A. **315**, 64). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 96°. Mäßig leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, leicht in verd. Alkohol. — Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 130—140° entsteht Di-p-tolyl-monothiophosphinigsäure-anhydrid (S. 795), bei 180—190° entstehen H_2S und Di-p-tolyl-phosphinigsäure (S. 795).

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-amid $C_{14}H_{16}NSP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2PS \cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid (s. o.) oder seine alkoh. Lösung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Einschlußrohr 12 Stunden auf 160—170° (Mi., A. **315**, 67). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-diäthylamid $C_{18}H_{24}NSP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2PS \cdot N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen einer äther. Lösung von Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid mit überschüssigem Diäthylamin auf dem Wasserbade (Mi., A. **315**, 68). — Krystalle (aus Wasser). F: 177—178°. — Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol.

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-anilid $C_{20}H_{20}NSP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2PS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid und überschüssigem Anilin bei 2—3-stündigem Erhitzen auf 190° (Mi., A. **315**, 67). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 152°.

Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-phenylhydrazid $C_{20}H_{21}N_2SP = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2PS \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen einer äther. Lösung von Di-p-tolyl-thiophosphinigsäure-chlorid mit überschüssigem Phenylhydrazin (Mi., A. **315**, 68). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 135,5°.

P.P-Dirhodan-p-tolylphosphin (?), p-Tolyl-dirhodanphosphin (?) $C_9H_7N_2S_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(S \cdot CN)_2$ (?) s. S. 769.

4. ***1-Methyl-benzol-phosphinigsäure-(1¹), Toluol-ω-phosphinigsäure, Benzylphosphinigsäure*** $C_7H_9O_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Benzylalkohol (Bd. VI, S. 428) auf ein Gemisch von Phosphor und Jodphosphor, neben Benzylphosphinsäure (S. 811), Dibenzylphosphinigsäure (s. u.) und anderen Produkten (Letts, Blake, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 596, 609; *Soc.* **58**, 766; *B.* **24** Ref., 366). Beim Erhitzen von Benzylchlorid, Zinkoxyd und Phosphoniumjodid im geschlossenen Rohr, neben Benzylphosphin (S. 769) und anderen Produkten (L., Bl.). Entsteht, neben Phosphorsäure und Benzylphosphinsäure, bei der Oxydation von Benzylphosphin an der Luft; man neutralisiert das Produkt durch Baryt, wodurch Phosphorsäure und Benzylphosphinsäure zunächst ausgeschieden werden (L., Bl.). — Sirup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Gibt bei der Destillation Benzylphosphin und Benzylphosphinsäure. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich. — $Mg(C_7H_8O_2P)_2 + 5 H_2O$. Krystallkrusten. — $Ca(C_7H_8O_2P)_2 + \frac{1}{3} H_2O$. Krystallkrusten. — $Ba(C_7H_8O_2P)_2 + 4 H_2O$. Krystallinisch körnige Masse. Zersetzt sich teilweise bei 110°. — $Zn(C_7H_8O_2P)_2$. Krystallinisch körniges Pulver. — $Cd(C_7H_8O_2P)_2$. — $Pb(C_7H_8O_2P)_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Krystallinisch.

p-Tolyl-benzyl-phosphinigsäure, „p-Tolyl-benzyl-phosphinsäure" $C_{14}H_{15}O_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5 \cdot CH_2)PO \cdot OH$. *B.* Aus p-Tolyl-benzyl-phosphinigsäure-phenylester (s. u.) durch Erhitzen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler (Michaelis, A. **315**, 70). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Silbersalz. Weißes krystallinisches Pulver, das sich am Licht bräunt.

Phenylester $C_{20}H_{19}O_2P = (CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5 \cdot CH_2)PO \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt (nicht näher beschriebenen) p-Tolylphosphinigsäure-diphenylester mit reinem Benzylchlorid 5 bis 6 Stunden im Einschlußrohr auf 170°, schüttelt unveränderte Substanzen mit absol. Äther aus und behandelt die zurückbleibende ölige Verbindung $(CH_3 \cdot C_6H_4)(C_6H_5 \cdot CH_2)P(O \cdot C_6H_5)_2Cl$ mit Natronlauge (M., A. **315**, 70). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120°. Löslich in Benzol und Petroläther.

Dibenzylphosphinigsäure, „Dibenzylphosphinsäure" $C_{14}H_{15}O_2P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2PO \cdot OH$. *B.* Aus Dibenzylphosphin (S. 770) durch Oxydation mit Luft bei Gegenwart von Kali (Letts, Blake, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 574). Aus Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) beim Schmelzen mit Ätzkali (Letts, Bl., *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 558; *Soc.* **58**, 767; *B.* **24** Ref., 368). Bei der Einw. von Benzylalkohol auf ein Gemisch von Phosphor und Jodphosphor, neben Benzylphosphinigsäure (s. o.), Benzylphosphinsäure (S. 811) und anderen Produkten (Letts, Bl.). Entsteht beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Zinkoxyd und Phosphoniumjodid im geschlossenen Rohr, neben Benzylphosphin (S. 769), Benzylphosphinigsäure und anderen Produkten (Letts, Bl.). Man

erhitzt 10 g Phosphoniumjodid und 13 g Benzaldehyd 4—5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°; bei Behandlung mit Wasser geht Benzylphosphinsäure (S. 811) in Lösung, während Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) und Dibenzylphosphinigsäure ungelöst zurückbleiben; das in Wasser unlösliche Produkt wird mit Kalilauge behandelt, welche Dibenzylphosphinigsäure aufnimmt (LITTHAUER, *B.* **22**, 2145, 2148). Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf Benzylmagnesiumchlorid (S. 939) in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser, neben Tribenzylphosphinoxyd (SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675). — Schuppen (aus Alkohol). F: 192° (LETTS, BL.), 191° (LI.). Schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (LI.), löslich in heißem Alkohol (LETTS, BL.); unlöslich in Wasser (LI.; LETTS, BL.). — Zerfällt bei der Destillation teilweise in Toluol, Tribenzylphosphinoxyd und Phosphorsäure (LETTS, BL.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entsteht Benzylchlorid (LETTS, BL.). — $NH_4C_{14}H_{14}O_2P + 7\,H_2O$. Krystallinisch (LETTS, BL.). — $NaC_{14}H_{14}O_2P + 3^1/_2\,H_2O$. Leicht lösliche Tafeln (LETTS, BL.). — $KC_{14}H_{14}O_2P$ (LI.). — $KC_{14}H_{14}O_2P + 3^1/_2\,H_2O$. Nadeln (LETTS, BL.). — $Cu(C_{14}H_{14}O_2P)_2$. Blauer amorpher Niederschlag (LETTS, BL.). — $AgC_{14}H_{14}O_2P$ (LI.; LETTS, BL.). — $Mg(C_{14}H_{14}O_2P)_2 + 3\,H_2O$. Nadeln (LETTS, BL.). — $Ca(C_{14}H_{14}O_2P)_2 + 8\,H_2O$. Tafeln (LETTS, BL.). — $Ba(C_{14}H_{14}O_2P)_2 + 8\,H_2O$. Tafeln (LETTS, BL.). — $Cd(C_{14}H_{14}O_2P)_2$. Krystallinisch (LETTS, BL.).

Methylester $C_{15}H_{17}O_2P = (C_6H_5\cdot CH_2)_2PO\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Silbersalzes der Dibenzylphosphinigsäure (S. 796) mit Methyljodid im Druckrohr im Wasserbade (LITTHAUER, *B.* **22**, 2146). — Prismen (aus Ligroin). F: 75°.

Bis-[4-nitro-benzyl]-phosphinigsäure[1] $C_{14}H_{13}O_6N_2P = (O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2)_2PO\cdot OH$. *B.* Beim Auflösen von Dibenzylphosphinigsäure in eiskalter rauchender Salpetersäure (LITTHAUER, *B.* **22**, 2147). — Würfel (aus Eisessig). F: 210—212°[2].

3. Phosphinigsäuren $C_8H_{11}O_2P$.

1. ***1-Äthyl-benzol-phosphinigsäure-(4), 4-Äthyl-phenylphosphinigsäure*** $C_8H_{11}O_2P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot P(OH)_2$ bezw. $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.* Man dampft [4-Äthyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 772) wiederholt mit Wasser ein (MICHAELIS, *A.* **293**, 315). — F: 63—64°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $NH_4C_8H_{10}O_2P$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_8H_{10}O_2P)_2$. Blaugrünes krystallinisches Pulver. — $Ba(C_8H_{10}O_2P)_2 + H_2O$. Krystallinisches Pulver, das an der Luft verwittert. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_8H_{11}O_2P$. Blättchen. F: 133°.

Bis-[4-äthyl-phenyl]-phosphinigsäure $C_{16}H_{19}O_2P = (C_2H_5\cdot C_6H_4)_2PO\cdot OH$. *B.* Man läßt Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Äthylbenzol einwirken, schüttelt durch Petroläther das entstandene [4-Äthyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 772) aus, zersetzt die zurückbleibende ölige Masse mit Wasser, löst das abgeschiedene gelbbraune Harz durch wäßr. Ammoniak, fügt Kupfersulfatlösung hinzu und schüttelt den erhaltenen Niederschlag mit Äther, der das Kupfersalz der Bis-[4-äthyl-phenyl]-phosphinigsäure aufnimmt (M., *A.* **293**, 321). — Öl. — $Cu(C_{16}H_{18}O_2P)_2$. Grüner krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in trocknem Äther, leicht löslich in wasserhaltigem Äther und in Alkohol. — $AgC_{16}H_{18}O_2P$. Amorph.

4-Äthyl-phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{15}N_2P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot P:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Vermischen der äther. Lösungen von [4-Äthyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 772) und Phenylhydrazin (M., *A.* **293**, 325). — Pulver. F: 139°. Sehr schwer löslich in Äther. — Wird von heißem Wasser in das Phenylhydrazinsalz der 4-Äthyl-phenylphosphinigsäure (s. o.) umgewandelt.

2. ***1.3-Dimethyl-benzol-phosphinigsäure-(4), m-Xylol-phosphinigsäure-(4), 2.4-Dimethyl-phenylphosphinigsäure*** $C_8H_{11}O_2P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rohem [2.4-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) und Wasser (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 237). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100° (M., *A.* **293**, 313). Wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol (M.).

CH_3 / CH_3 / PO_2H_2 [Strukturformel]

4. Phosphinigsäuren $C_9H_{13}O_2P$.

1. ***1-Isopropyl-benzol-phosphinigsäure-(4), 4-Isopropyl-phenylphosphinigsäure*** $C_9H_{13}O_2P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot P(OH)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot PH(:O)\cdot OH$. *B.*

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2613, 2616.

[2]) CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2616 geben den Schmelzpunkt 225—226° an.

Aus [4-Isopropyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) und Wasser (MICHAELIS, *A.* **294**, 49). — Dickes Öl. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — $Ba(C_9H_{12}O_2P)_2 + H_2O$. Pulver. — Phenylhydrazinsalze $C_6H_8N_2 + 2C_9H_{13}O_2P$. Nadeln. F: 135°. Beständig. — $C_6H_8N_2 + C_9H_{13}O_2P$. Krystallinisch. F: 161°. Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol. Leicht zersetzlich.

Bis-[4-isopropyl-phenyl]-phosphinigsäure $C_{18}H_{23}O_2P = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2PO\cdot OH$. *B.* Man erhitzt Isopropylbenzol mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, schüttelt das entstandene [4-Isopropyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) mit Petroläther aus, zersetzt den Rückstand mit Wasser, kocht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und bringt durch Erwärmen mit konz. Ammoniak die Bis-[4-isopropyl-phenyl]-phosphinigsäure in Lösung (M., *A.* **294**, 53; vgl. *A.* **293**, 200). — Weißes Pulver. Bräunt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $Cu(C_{18}H_{22}O_2P)_2$. Hellblauer Niederschlag.

Verbindung $C_{18}H_{22}O_3PAl = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2PO\cdot O\cdot AlO$ oder $C_{18}H_{24}O_3PAl = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_2P\cdot O\cdot Al(OH)_2$ s. Bd. V, S. 395.

2. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-phosphinigsäure-(5), Pseudocumol-phosphinigsäure-(5), 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinigsäure*** $C_9H_{13}O_2P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.5-Trimethylphenylphosphin (S. 773) durch Oxydation an der Luft (MICHAELIS, *A.* **294**, 33). Aus [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 774) und Wasser (M., *A.* **294**, 4). — Rhombische (M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 745, 751) Blätter (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol. — $KC_9H_{12}O_2P$ (bei 50°). Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_{12}O_2P)_2 + 3H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_9H_{12}O_2P)_2$. Niederschlag. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_9H_{13}O_2P$. Nädelchen. F: 180°. 100 Tle. Wasser lösen bei 27° 0,25 Tle. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Äther.

CH_3, CH_3, $H_2O_2P\cdot$, CH_3 (Formel)

2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinigsäure-diäthylester $C_{13}H_{21}O_2P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot P(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus trocknem Natriumäthylat, verteilt in absol. Äther, und [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 774) (M., *A.* **294**, 35). — Senfölartig riechende Flüssigkeit. Kp_{100}: 232—233°. D^{15}: 1,048. — Wird durch längeres Kochen mit Wasser in Alkohol und 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinigsäure (s. o.) zerlegt.

Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure $C_{15}H_{17}O_2P = (C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]PO\cdot OH$. *B.* Aus Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid (S. 799) oder Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-orthophosphinigsäure-trichlorid (S. 799) durch Zers. mit Wasser (M., *A.* **315**, 56, 73). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Kupfersalz. Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Leicht löslich in feuchtem Äther. — Kobaltsalz. Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Schwer löslich in feuchtem Äther. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{15}H_{17}O_2P$. Weiße Nadeln. F: 140,5°.

2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinigsäure-diphenylester $C_{21}H_{21}O_2P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot P(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man löst 2,08 g Natrium in einem Gemisch aus 8,5 g Phenol mit wasserfreiem Äther, fügt 10 g [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 774), gelöst in Äther, hinzu und erhitzt schließlich 1 Stunde auf dem Wasserbade (M., *A.* **294**, 34). — Krystalle. F: 59°. Siedet unter teilweiser Zersetzung bei 283° unter 40 mm. D^{15} (überschmolzen): 1,144. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure $C_{18}H_{23}O_2P = [(CH_3)_3C_6H_2]_2PO\cdot OH$. *B.* Man erhitzt Pseudocumol mit Phosphortrichlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid, schüttelt das entstandene [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 774) mit Petroläther aus und zersetzt den Rückstand mit Wasser (M., *A.* **294**, 25). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (M., *A.* **294**, 27). F: 202—203°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Äther, leicht in heißem Alkohol, Eisessig und kochendem Benzol. — Zerfällt bei 245° in 1.2.4-Trimethyl-benzol und die Verbindung $C_9H_{11}O_2P$ (S. 799). Wird durch Bromwasser in eso-Tribrom-pseudocumol und Phosphorsäure zerlegt. — $NH_4C_{18}H_{22}O_2P + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $KC_{18}H_{22}O_2P + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_{18}H_{22}O_2P)_2 + 10H_2O$. Hellgrüne Krystallmasse (aus wasserhaltigem Äther). 100 Tle. Äther lösen bei 20° 8,81 Tle. — Saures Silbersalz. Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $AgC_{18}H_{22}O_2P$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. — $Ba(C_{18}H_{22}O_2P)_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Pb(C_{18}H_{22}O_2P)_2$. Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $Co(C_{18}H_{22}O_2P)_2$ (bei 110°). Dunkelblaue glasartige Masse (aus Äther). — $Ni(C_{18}H_{22}O_2P)_2 + 10H_2O$. Hellgrünes Krystallpulver (aus wasserhaltigem Äther). 100 Tle. Äther lösen bei 20° 2,04 Tle.

Verbindung $C_9H_{11}O_2P$ (vielleicht ein 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-anhydrid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot PO_2$). *B.* Beim Erhitzen von Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure (S. 798) im Kohlensäurestrom auf 240—250° unter Entweichen von Pseudocumol; man löst in heißem Benzol und fällt fraktioniert mit Petroläther (M., *A.* **294**, 27). — Krystallpulver. F: 80°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol.

2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-anhydrid $C_9H_{11}O_2P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot PO_2$ vom Schmelzpunkt 216° s. S. 814.

Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure-chlorid $C_{15}H_{16}OClP = (C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]POCl$. *B.* Aus Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-orthophosphinigsäure-trichlorid und Schwefeldioxyd (M., *A.* **315**, 73; HESS, Dissertation [Rostock 1899], S. 21). — Flüssig. Kp_{10}: 210—215°.

Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-orthophosphinigsäure-trichlorid, Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphortrichlorid $C_{15}H_{16}Cl_3P = (C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]PCl_3$. *B.* Aus Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-chlorphosphin (S. 774) und Chlor (M., *A.* **315**, 73). — Hellgelbe Krystalle.

[3-Nitro-phenyl]-[3.6-dinitro-2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure $C_{15}H_{14}O_8N_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt Phenyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure (S. 798) allmählich in rauchende Salpetersäure unter Kühlung ein (M., *A.* **315**, 74). — Gelbe Prismen. F: 197—198°. Nicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther.

CH₃; O₂N; CH₃; HO₂(O₂N·C₆H₄)P; NO₂; CH₃

3. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-phosphinigsäure-(2), Mesitylen-eso-phosphinigsäure, 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinigsäure*** $C_9H_{13}O_2P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphin (S. 774) durch Oxydation an der Luft (M., *A.* **294**, 46). Aus [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 775) und Wasser (M., *A.* **294**, 36). — Nadeln (aus Wasser). F: 147°. 1 Tl. löst sich bei 97° in ca. 125 g Wasser. Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Chloroform und Essigester. — Gibt bei der Destillation unter vermindertem Druck 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphin. — $NH_4C_9H_{12}O_2P$ (bei 40°). Nädelchen. — $KC_9H_{12}O_2P$ (bei 76°). Hygroskopische Nädelchen. — $Cu(C_9H_{12}O_2P)_2$ (bei 70°). Hellblauer krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_9H_{12}O_2P)_2$. Nädelchen. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ba(C_9H_{12}O_2P)_2 + 6H_2O$. Nadeln. Geht an der Luft in ein amorphes Pulver über. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_{13}O_2P$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_9H_{13}O_2P$. Blätter. F: 132° (Zers.). 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 2,02 Tle. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

CH₃; PO₂H₂; CH₃; CH₃

2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{15}H_{17}N_2P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P{:}N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 775) und Phenylhydrazin, gelöst in Äther (M., *A.* **294**, 47). — Nädelchen (aus Äther). F: 135°. In Alkohol, warmem Benzol, Chloroform, Essigester ziemlich leicht löslich. 1 g löst sich in 1 l warmem Äther.

5. **1-Methyl-4-isopropyl-benzol-phosphinigsäure-(2 oder 3), Cymol-phosphinigsäure-(2 oder 3), 2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenylphosphinigsäure** $C_{10}H_{15}O_2P$, Formel I oder II. *B.* Aus [2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 775) und Wasser (MICHAELIS, *A.* **294**, 54). — Flüssig. — $Ba(C_{10}H_{14}O_2P)_2 + H_2O$.

I. CH₃; PO₂H₂; CH(CH₃)₂ — II. CH₃; PO₂H₂; CH(CH₃)₂

2. Monophosphinigsäure $C_nH_{2n-11}O_2P$.

Naphthalin-phosphinigsäure-(1), α-Naphthylphosphinigsäure $C_{10}H_9O_2P = C_{10}H_7 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot PH({:}O) \cdot OH$. *B.* Aus α-Naphthyl-dichlorphosphin (S. 775) und Wasser (KELBE, *B.* **11**, 1500). — Nadeln (aus Wasser). F: 125—126° (KE.). D_4 (fest): 1,377 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, fast unlöslich in salzsäurehaltigem; schwer löslich in Äther, äußerst leicht in Alkohol (KE.). — Scheidet aus Silberlösung beim Kochen Silber ab (KE.).

Di-α-naphthyl-phosphinigsäure, „Di-α-naphthyl-phosphinsäure" $C_{20}H_{15}O_2P = (C_{10}H_7)_2PO \cdot OH$. *B.* Scheidet sich als in Wasser unlösliches Öl ab beim Zerlegen des rohen

(di-α-naphthyl-chlorphosphinhaltigen) α-Naphthyl-dichlorphosphins mit Wasser (KELBE, *B.* 11, 1500, 1502). Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf α-Naphthylmagnesiumbromid (S. 941) in äther. Lösung und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit salzsäurehaltigem Wasser, neben Tri-α-naphthyl-phosphinoxyd (S. 788) (SAUVAGE, *C. r.* 139, 675). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Essigsäure). F: 220° (S.), 202—204° (K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol; löst sich in Alkalicarbonaten unter Kohlensäureentwicklung (K.).

3. Monophosphinigsäuren $C_nH_{2n-13}O_2P$.

1. **Diphenyl-phosphinigsäure-(x), Xenylphosphinigsäure** $C_{12}H_{11}O_2P = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus Xenyldichlorphosphin (S. 775) durch Zersetzung mit Wasser (MICHAELIS, *A.* 315, 54). — Weißes mikrokrystallinisches Pulver. Schwer löslich in Alkohol.

2. **Diphenylmethan-phosphinigsäure-(4?), 4(?)-Benzyl-phenylphosphinigsäure** $C_{13}H_{13}O_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus 4(?)-Dichlorphosphino-diphenylmethan (S. 776) durch Zersetzung mit Wasser (M., *A.* 315, 44). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Salze: GÜSEWELL, Dissertation [Rostock 1895], S. 25. $NH_4C_{13}H_{12}O_2P$. Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Natriumsalz. Weißer Niederschlag, aus der alkoh. Lösung der Säure auf Zusatz überschüssiger Natronlauge gefällt. — $KC_{13}H_{12}O_2P$. Krystallinisch. Hygroskopisch. In Alkohol leicht löslich. — $Cu(C_{13}H_{12}O_2P)_2$. Hellblaues Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{13}H_{12}O_2P)_2 + 3H_2O$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol. — $Pb(C_{13}H_{12}O_2P)_2$. Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in heißem Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{13}H_{13}O_2P$. Krystallblättchen. F: 171°. In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

3. **Dibenzyl-phosphinigsäure-(4)** $C_{14}H_{15}O_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Dichlorphosphino-dibenzyl (S. 776) mit Wasser (M., *A.* 315, 50). — Blättchen (aus heißem verd. Alkohol). F: 156° bis 157°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol.

B. Phosphinigsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole bezw. Phenole und Phosphinigsäuren sind.)

1. Phosphinigsäuren der Monooxy-Verbindungen.

Phosphinigsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. **Phosphinigsäuren des Oxybenzols (Phenols)** $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

1-Methoxy-benzol-phosphinigsäure-(4), Anisol-phosphinigsäure-(4), 4-Methoxy-phenylphosphinigsäure $C_7H_9O_3P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$ *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-dichlorphosphin (S. 777) und Wasser (MICHAELIS, *A.* 293, 250). — Nadeln (aus Wasser). F: 112°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Pb(C_7H_8O_3P)_2$. Schüppchen (aus Essigsäure). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_9O_3P$. Blättchen. F: 116°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Äthoxy-benzol-phosphinigsäure-(4), Phenetol-phosphinigsäure-(4), 4-Äthoxy-phenylphosphinigsäure $C_8H_{11}O_3P = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenyl]-dichlorphosphin (S. 777) und Wasser (M., *A.* 293, 258). — Blättchen. F: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

2. Phosphinigsäuren des Benzylalkohols $C_7H_8O = C_6H_5\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. VI, S. 428).

[α-Oxy-benzyl]-phosphinigsäure $C_7H_9O_3P = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot PH(:O)\cdot OH$ s. Bd. VII, S. 232, Zeile 16 v. o.

Phenyl-[α-oxy-benzyl]-phosphinigsäure $C_{13}H_{13}O_3P = (C_6H_5)[C_6H_5\cdot CH(OH)]PO\cdot OH$ s. S. 792.

Bis-[α-oxy-benzyl]-phosphinigsäure $C_{14}H_{15}O_4P = [C_6H_5\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$ s. Bd. VII, S. 232, Zeile 4 v. u.

3. Phosphinigsäuren des α-Phenyl-äthylalkohols $C_8H_{10}O = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 475).

[α-Oxy-α-methyl-benzyl]-phosphinigsäure $C_8H_{11}O_3P = C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)\cdot PH(:O)\cdot OH$ s. Bd. VII, S. 281, Zeile 30 v. u.

[α-Oxy-äthyl]-[α-oxy-α-methyl-benzyl]-phosphinigsäure $C_{10}H_{15}O_4P = [CH_3\cdot CH(OH)][C_6H_5\cdot C(CH_3)(OH)]PO\cdot OH$ s. Bd. VII, S. 281, Zeile 22 v. u.

4. Phosphinigsäuren des 4-Isopropyl-benzylalkohols $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. VI, S. 543).

[α-Oxy-4-isopropyl-benzyl]-phosphinigsäure $C_{10}H_{15}O_3P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot P(OH)_2$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot PH(:O)\cdot OH$ s. Bd. VII, S. 321, Zeile 5 v. u.

Bis-[α-oxy-4-isopropyl-benzyl]-phosphinigsäure $C_{20}H_{27}O_4P = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$ s. Bd. VII, S. 322, Zeile 1 v. o.

2. Phosphinigsäuren einer Dioxy-Verbindung.

Phosphinigsäurederivate des 2-Oxy-benzylalkohols $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. VI, S. 891).

[2.α-Dioxy-benzyl]-phosphinigsäure $C_7H_9O_4P = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot P(OH)_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot PH(:O)\cdot OH$ s. Bd. VIII, S. 53, Zeile 12 v. o.

Bis-[2.α-dioxy-benzyl]-phosphinigsäure $C_{14}H_{15}O_6P = [HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$ s. Bd. VIII, S. 53, Zeile 17 v. o.

C. Phosphinigsäuren der Carbonsäuren.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Phosphinigsäuren sind.)

Phosphinigsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Phosphinigsäure der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

p-Tolyl-[4-carboxy-phenyl]-phosphinigsäure $C_{14}H_{13}O_4P = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PO(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation von Di-p-tolyl-phosphinigsäure (S. 795), in wäßr. Kalilauge gelöst, mit Kaliumpermanganatlösung (MICHAELIS, *A.* **315**, 64). — Weißes Krystallpulver. Schmilzt über 300°. Zerfällt bei höherer Temperatur in Toluol, Benzoesäure, Phosphorsäure und Kohle.

2. Phosphinigsäure der 2.4-Dimethyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

Bis-[2.4-dimethyl-5-carboxy-phenyl]-phosphinigsäure $C_{18}H_{19}O_6P = HO\cdot PO[C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO_2H]_2$. *B.* Beim Behandeln von Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-phosphinigsäure (S. 798) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MICHAELIS, *A.* **294**, 32). — Pulver. F: 185°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. — $Ag_3C_{18}H_{16}O_6P$. Lichtbeständiges weißes Pulver.

D. Phosphinigsäuren eines Amins.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Phosphinigsäuren sind.)

Phosphinigsäuren des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

Bis-[3-amino-phenyl]-phosphinigsäure $C_{12}H_{13}O_2N_2P = (H_2N \cdot C_6H_4)_2PO \cdot OH$. *B.* Aus Bis-[3-nitro-phenyl]-phosphinigsäure (S. 793) mit Zinn und Salzsäure (DÖRKEN, *B.* **21**, 1514). — Braune, schwer lösliche Krystalle. Schmilzt gegen 276° unter Zersetzung. — $C_{12}H_{13}O_2N_2P + HCl$.

1-Dimethylamino-benzol-phosphinigsäure-(4), N.N-Dimethyl-anilin-phosphinigsäure-(4), 4-Dimethylamino-phenylphosphinigsäure $C_8H_{12}O_2NP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Man zersetzt [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin (S. 781) mit Wasser, behandelt das hierbei erhaltene Öl mit Natronlauge oder Soda, schüttelt die Lösung mit Äther aus, dampft dann die alkal. Lösung ein und krystallisiert den Rückstand aus absol. Alkohol um; das so bereitete Natriumsalz wird mit Bleiacetat gefällt und das bei 100° getrocknete Bleisalz (s. u.) in Gegenwart von absol. Alkohol durch Schwefelwasserstoff zerlegt (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 5, 11, 13). Entsteht auch durch Zersetzung von [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin mit absol. Alkohol (M., SCH., *A.* **260**, 11). — Nadeln. F: 162°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Dimethylanilin, Metaphosphorsäure, Phosphorwasserstoff und Phosphor. Sehr beständig gegen konz. Salzsäure und gegen Alkalien. — $NaC_8H_{11}O_2NP + 2H_2O$. Krystalle. — $KC_8H_{11}O_2NP$. Hygroskopische Krystalle. — $Cu(C_8H_{11}O_2NP)_2$. Hellgrünes Pulver. Leicht löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser. — $Pb(C_8H_{11}O_2NP)_2$. Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{12}O_2NP + HCl$. An der Luft zerfließliche Krystalle.

1-Methylanilino-benzol-phosphinigsäure-(4), N-Methyl-N-phenyl-anilin-phosphinigsäure-(4), 4-Methylanilino-phenylphosphinigsäure $C_{13}H_{14}O_2NP = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus [4-Methylanilino-phenyl]-dichlorphosphin (S. 782) und konz. Natronlauge (M., SCH., *A.* **260**, 37). — Nadeln (aus Wasser). F: 150,5°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol und Chloroform. — $NaC_{13}H_{13}O_2NP + 2H_2O$. Blättchen. F: 265°. Sehr leicht löslich in Wasser.

1-Methylbenzylamino-benzol-phosphinigsäure-(4), N-Methyl-N-benzyl-anilin-phosphinigsäure-(4), 4-Methylbenzylamino-phenylphosphinigsäure $C_{14}H_{16}O_2NP = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot PH(:O) \cdot OH$. *B.* Aus [4-Methylbenzylamino-phenyl]-dichlorphosphin (S. 782) und Natronlauge (M., SCH., *A.* **260**, 35). — Nädelchen (aus Wasser). F: 96°. In Säuren und Alkalien löslich. — $NaC_{14}H_{15}O_2NP + 2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. F: 233°.

4. Phosphinsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot P(OH)_4$ bezw. $R \cdot PO(OH)_2$.]

A. Phosphinsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monophosphinsäuren $C_nH_{2n-3}O_3P$.

Phosphinsäuren $C_{10}H_{17}O_3P$.

1. ***In Äther unlösliche Phosphinsäure aus Camphen, „α-Camphenphosphonsäure"*** $C_{10}H_{17}O_3P = C_{10}H_{15} \cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Verreiben von Camphen (Bd. V, S. 156) mit 1,6 Tln. Phosphorpentachlorid entsteht nach anfänglicher Verflüssigung ein festes Produkt, das durch folgeweise Behandlung mit Eiswasser, Sodalösung und Salzsäure ein mittels Äther trennbares Gemisch von α- und β-Camphenphosphonsäure liefert (MARSH, GARDNER, *Soc.* **65**, 37). — Farblose Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus heißem Alkohol durch Wasser). Gibt im Exsiccator oder im Vakuum rasch $^1/_2$ H_2O, dann sehr langsam noch $^1/_2$ H_2O ab; trocknet man

die Säure $C_{10}H_{17}O_3P + \frac{1}{2} H_2O$ bei 100°, so entweicht 1 H_2O unter Bildung eines bei 184° schmelzenden Anhydrids $C_{20}H_{32}O_5P_2 = [C_{10}H_{15}\cdot PO(OH)]_2O$. α-Camphenphosphonsäure ist unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Aus l-Camphen dargestellte Säure dreht in alkoh. Lösung links. — Das Natriumsalz zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr erst über 200° unter Bildung von Camphen und Mononatriumphosphat. — Salze der α-Camphenphosphonsäure bezw. ihres Anhydrids $NH_4C_{10}H_{16}O_3P$. Gefiederte Krystalle (aus Wasser durch Zusatz von Alkohol und Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_{10}H_{16}O_3P + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Geht bei 100° unter Abgabe von $4\frac{1}{2}$ Mol. H_2O in das Salz des Anhydrids $Na_2C_{20}H_{30}O_5P_2$ über. — $BaC_{20}H_{30}O_5P_2 + 5 H_2O$ (lufttrocken). Wollige Krystallmasse (aus Wasser); sehr wenig löslich in Wasser. — $ZnC_{20}H_{30}O_5P_2$. Sehr wenig löslich in Wasser.

2. *In Äther lösliche Phosphinsäure aus Camphen, „β-Camphenphosphonsäure"* $C_{10}H_{17}O_3P = C_{10}H_{15}\cdot PO(OH)_2$. *B.* s. S. 802 bei α-Camphenphosphonsäure. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167° (Zers.); unlöslich in Chloroform und Benzol, löslich in Äther (M., G., *Soc.* **65**, 38). Aus l Camphen dargestellte Säure dreht in alkoh. Lösung links (M., G.). — Das Natriumsalz zersetzt sich bei ca. 160° in Camphen und Natriummetaphosphat, beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 170° in Camphen und Mononatriumphosphat (M., G.). — $NH_4C_{10}H_{16}O_3P$. Krystalle (aus Wasser). In Wasser schwerer löslich als das Ammoniumsalz der α-Säure (M., G.) — $NaC_{10}H_{16}O_3P + 5 H_2O$. Tafeln (aus Wasser); ziemlich schwer löslich in Alkohol; gibt den größten Teil des Krystallwassers bei 100°, den Rest nur schwer ohne Zersetzung ab (M., G.).

2. Monophosphinsäuren $C_nH_{2n-5}O_3P$.

1. Benzolphosphinsäure, Phenylphosphinsäure (Phosphenylsäure) $C_6H_7O_3P = C_6H_5\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation von Phenylphosphinigsäure (S. 791) (MICHAELIS, *A.* **181**, 305). Beim Eintragen von Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (S. 804) in Wasser (MI., *B.* **6**, 819; *A.* **181**, 321). Entsteht auch bei der Einw. von Wasser auf Phenylphosphinsäuredichlorid (S. 804), Phenylorthophosphinsäure-dichlorid-dibromid (S. 804) (MI.), Phenylorthophosphinsäure-tetrabromid (S. 805) (MI., KÖHLER, *B.* **9**, 521). — Blättchen (aus Wasser). F: 158° (MI., *B.* **6**, 819; *A.* **181**, 322). D_4 (fest): 1,475 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 23,5 Tle. Säure (MI., MATHIAS, *B.* **7**, 1070; MI., *A.* **181**, 322), löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol (MI., *A.* **181**, 322). Brechungsvermögen: ZECCHINI, *G.* **24** I, 38. — Phenylphosphinsäure ist luftbeständig (MI., *B.* **6**, 819). Bringt man Phenylphosphinsäure zum Schmelzen und läßt die Temperatur dann langsam weitersteigen, so entstehen unter Abspaltung von Wasser farblose, zähe Produkte, die in Berührung mit Wasser sofort Phenylphosphinsäure zurückbilden (MI., MA.; MI., *A.* **181**, 322). Erhitzt man Phenylphosphinsäure rasch auf ca. 250°, so zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure (MI., MA.; MI., *A.* **181**, 324). Beim Erhitzen von Phenylphosphinsäure mit Natronkalk entstehen Benzol und Phosphate (MI., *A.* **181**, 325). Erhitzt man Phenylphosphinsäure mit Wasser und Brom im Druckrohr auf 100°, so werden p-Dibrom-benzol und Phosphorsäure gebildet (MI., *A.* **181**, 326). Beim Erhitzen von Phenylphosphinsäure mit 7 Tln. rauchender Salpetersäure auf 100—110° im Druckrohr entsteht 3-Nitro-phenylphosphinsäure[1]) (S. 806) (MI., BENZINGER, *B.* **8**, 1311; *A.* **188**, 276). Liefert beim Erwärmen mit Phenylphosphinsäuredichlorid Phenylphosphinsäure-anhydrid $C_6H_5\cdot PO_2$ (s. u.) (MI., ROTHE, *B.* **25**, 1748). — Salze: MICHAELIS, MATHIAS, *B.* **7**, 1071; MI., *A.* **181**, 327. $NaC_6H_6O_3P + xH_2O$. Prismatische Krystalle. Verwittert sehr leicht. — $Na_2C_6H_5O_3P + 12 H_2O$. Spieße. Verwittert über Schwefelsäure. — $KC_6H_6O_3P$ (bei 100°). Täfelchen. — $K_2C_6H_5O_3P$ (bei 100°). Krystallisiert schwierig. — $CuC_6H_5O_3P$. Grünlich weißes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren. — $Ag_2C_6H_5O_3P$. Weißes Pulver. Leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak. — $Ca(C_6H_6O_3P)_2$. Blättchen (aus Essigsäure). — $CaC_6H_5O_3P + 2 H_2O$. Blättchen. — $Sr(C_6H_6O_3P)_2 + H_2O$. Pulver. Unlöslich in Wasser und verd. Essigsäure. — $ZnC_6H_5O_3P + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verd. Essigsäure, leicht löslich in Mineralsäuren. — $Fe_2(C_6H_5O_3P)_3 + 2\frac{1}{2} H_2O$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Schwefelgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Phenylphosphinsäure-anhydrid, „Phosphinobenzol" $C_6H_5O_2P = C_6H_5\cdot PO_2$. *B.* Man erwärmt 7 g trockne Phenylphosphinsäure mit 12 g Phenylphosphinsäuredichlorid,

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von NIJK, *R.* **41**, 469, 471.

solange noch HCl entweicht (MICHAELIS, ROTHE, *B.* **25**, 1748). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 100°. Zerfließt in Benzol. — Zieht begierig Wasser an, dabei in Phenylphosphinsäure übergehend.

Phenylphosphinsäure-dimethylester $C_8H_{11}O_3P = C_6H_5\cdot PO(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phenylphosphinsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid im Druckrohr im Wasserbade (MICHAELIS, BENZINGER, *B.* **8**, 1311; M., *A.* **181**, 335). — Dicke Flüssigkeit. Kp: 247°. Riecht unangenehm.

Phenylphosphinsäure-monoäthylester $C_8H_{11}O_3P = C_6H_5\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) und absol. Alkohol unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **181**, 333). — Dicker Sirup. Nicht unzersetzt flüchtig. — Sinkt in Wasser unter und löst sich darin unter Bildung von Phenylphosphinsäure und Alkohol. — $AgC_8H_{10}O_3P$. Weißer Niederschlag. Wird am Licht rasch gelb und dann braun.

Phenylphosphinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_3P = C_6H_5\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Phenylphosphinsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid am Rückflußkühler (MICHAELIS, BENZINGER, *B.* **8**, 1311; M., *A.* **181**, 335). — Dicke, nach Senföl riechende Flüssigkeit. Kp: 267°. Etwas schwerer als Wasser und darin unlöslich. — Wird von Wasser nicht zersetzt.

Phenylphosphinsäure-monophenylester $C_{12}H_{11}O_3P = C_6H_5\cdot PO(OH)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. Phenol am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung; man destilliert das Reaktionsgemisch und kocht das oberhalb 360° übergehende Gemisch von (nicht näher untersuchten) Phenylphosphinsäure-phenylester-chlorid und Phenylphosphinsäure-diphenylester (s. u.) mit Wasser, wobei das Esterchlorid in den Phenylphosphinsäure-monophenylester übergeführt wird; das so erhaltene Gemisch von Monoester und Diester behandelt man mit Ammoniak; hierbei geht der Monoester als Ammoniumsalz in Lösung, während der Diester ungelöst bleibt; durch Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure erhält man den freien Monoester (MICHAELIS, KAMMERER, *B.* **8**, 1309; M., *A.* **181**, 336). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 57°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Benzol, Alkohol und Äther. Sehr beständig. — $NH_4C_{12}H_{10}O_3P$. Säulen. — $AgC_{12}H_{10}O_3P$. Nadeln (aus Wasser).

Phenylphosphinsäure-diphenylester $C_{18}H_{15}O_3P = C_6H_5\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von Phenol auf Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) (M., K., *B.* **8**, 1308; M., *A.* **181**, 337). Aus Phenylphosphinsäure-dichlorid beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Phenol (M., K.; M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63,5°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Wäßrige Natronlauge wirkt beim Kochen nicht ein; alkoholische Natronlauge spaltet in Phenylphosphinsäure und Phenol.

„Benzol-mono-dimetaphosphorsäure“ $C_6H_6O_5P_2 = C_6H_5\cdot P_2O_5H$ s. Bd. V, S. 198.

Phenylphosphinsäure-dichlorid, „Phenyloxychlorphosphin“ $C_6H_5OCl_2P = C_6H_5\cdot POCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Luft oder Sauerstoff in erhitztes Phenyldichlorphosphin (Phosphenylchlorid) (S. 763) (M., *B.* **6**, 818; *A.* **181**, 301). Aus Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid durch Wasser oder hydroxylhaltige Verbindungen (M., *B.* **6**, 818; *A.* **181**, 302; M., KAMMERER, *B.* **8**, 1306). Beim Leiten von trocknem Schwefeldioxyd über Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (M., K.; M., *A.* **181**, 297). Durch Einw. von PCl_5 auf Phenylphosphinigsäure (S. 791) unter Kühlung (M., *A.* **181**, 314). — Dickliche Flüssigkeit. Riecht nicht unangenehm nach Obst (M.). Kp: 258°; D^{20}: 1,375. — Zerfällt mit Wasser in Phenylphosphinsäure und Salzsäure (M.).

Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid, „Phenyltetrachlorphosphin“ $C_6H_5Cl_4P = C_6H_5\cdot PCl_4$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in gekühltes Phenyldichlorphosphin (MICHAELIS, *B.* **6**, 817; *A.* **181**, 294). — Prismen. F: 73°; beim Erhitzen im offenen Gefäß sublimiert es zum Teil und zerfällt zum Teil in Chlor und Phenyldichlorphosphin, beim Erhitzen im Druckrohr auf 180° entstehen Phosphortrichlorid und Chlorbenzol (MI.). — Raucht an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser heftig unter Bildung von Phenylphosphinsäure (MI., KA., *B.* **8**, 1306; MI.). Beim Überleiten von Schwefeldioxyd wird Phenylphosphinsäure-dichlorid und Thionylchlorid gebildet (MI., KA.; MI.). Essigsäure wirkt heftig ein und erzeugt Phenylphosphinsäure-dichlorid und Acetylchlorid (MI., KA.; MI.).

$C_6H_5\cdot PCl_4 + SbCl_5$. *B.* Durch Zusammenbringen von Phenyldichlorphosphin mit 2 Mol.-Gew. Antimonpentachlorid in Chloroform (KÖHLER, *B.* **13**, 1627). — Citronengelbes Krystallpulver. — Sehr unbeständig. Schmilzt beim Erhitzen und zerfällt wesentlich in p-Dichlor-benzol, HCl, PCl_3 und $SbCl_3$. Raucht stark an der Luft. Wird von Wasser unter Bildung von Phenylphosphinsäure zersetzt.

Phenylorthophosphinsäure-dichlorid-dibromid $C_6H_5Cl_2Br_2P = C_6H_5\cdot PCl_2Br_2$. *B.* Aus Phenyldichlorphosphin und trocknem Brom unter Kühlung (MICHAELIS, *B.* **6**, 817;

A. **181**, 298). — Sublimiert von 130° an in gelbroten Krystallen. F: 208° (MI.). — Zerfällt beim Erhitzen im Druckrohr auf 150° unter Bildung von Phenyldichlorphosphin und p-Dibrom-benzol, neben HBr und Phosphorhalogenverbindungen (MI., KA., *B.* **8**, 1307; MI.). Liefert mit viel Wasser Phenylphosphinsäure (MI.). Wird durch trocknes Schwefeldioxyd in Phenylphosphinsäure-dichlorid übergeführt (MI.). Verbindet sich mit Brom zu einer roten krystallinischen Verbindung, die mit Wasser in Phenylphosphinsäure, HCl, Brom und HBr zerfällt (MI.).

Phenylorthophosphinsäure-tetrabromid $C_6H_5Br_4P = C_6H_5 \cdot PBr_4$. *B.* Aus Phenyldibromphosphin (S. 764) und 1 Mol.-Gew. Brom (MICHAELIS, KÖHLER, *B.* **9**, 521). — Gelbrote Masse. Sublimiert in gelbroten Nadeln. F: 207°. — Raucht stark an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Phenylphosphinsäure. Verbindet sich mit Brom zu einem Produkt, das durch Wasser in Phenylphosphinsäure, Brom und Bromwasserstoff zersetzt wird.

Phenylphosphinsäure-monoanilid $C_{12}H_{12}O_2NP = C_6H_5 \cdot PO(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Phenylphosphinsäure-dichlorid (S. 804) und salzsaurem Anilin im offenen Gefäß auf 150°; die erkaltete Schmelze behandelt man zur Entfernung unveränderten Dichlorids mit absol. Äther und kocht dann das ungelöst bleibende Gemisch von Phenylphosphinsäure-chlorid-anilid und Phenylphosphinsäure-dianilid (s. u.) mit verd. Ammoniak aus; hierbei geht das Chloridanilid in Phenylphosphinsäure-monoanilid über, das als Ammoniumsalz in Lösung geht, während das Dianilid ungelöst bleibt; man erhält das freie Monoanilid aus der ammoniakalischen Lösung durch Fällen mit Salzsäure unter sorgfältiger Kühlung (MICHAELIS, *A.* **293**, 217). — Krystallpulver. F: 125°. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther, schwer löslich in Chloroform und Äther. Löslich in Eisessig, Alkohol und heißem Wasser unter Zersetzung. — Wird von konz. Salzsäure unter Bildung von salzsaurem Anilin und Phenylphosphinsäure zerlegt. Ist in alkal. Lösung, auch beim Kochen, sehr beständig.

Phenylphosphinsäure-phenylester-anilid $C_{18}H_{16}O_2NP = C_6H_5 \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt das aus Phenylphosphinsäure-dichlorid und salzsaurem Anilin erhältliche Gemisch von Phenylphosphinsäure-chlorid-anilid und Phenylphosphinsäure-dianilid (s. im vorhergehenden Artikel) mit Phenol gelinde bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung; der erkalteten Schmelze entzieht man durch Ausschütteln mit Wasser unverändertes Phenol und dann durch Behandeln mit Äther Phenylphosphinsäure-phenylester-anilid (MICHAELIS, *A.* **293**, 218). — Hellgelbe Krystalle. F: 83°. Kp_{25}: 235°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Wasser. — Beim Kochen mit konz. Natronlauge wird Anilin abgespalten.

Phenylphosphinsäure-diamid $C_6H_9ON_2P = C_6H_5 \cdot PO(NH_2)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von Phenylphosphinsäure-dichlorid in konzentriertes wäßriges Ammoniak (MICHAELIS, *A.* **293**, 214). — Blättchen (aus Alkohol). F: 189°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

Phenylphosphinsäure-dianilid $C_{18}H_{17}ON_2P = C_6H_5 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Phenylphosphinsäure-dichlorid in 4 Mol.-Gew. Anilin (MICHAELIS, *A.* **293**, 215). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform, Äther und Benzol.

Phenylorthophosphinsäure-trianilid $C_{24}H_{24}ON_3P = C_6H_5 \cdot P(OH)(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Phenylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid (s. u.), gelöst in Alkohol, durch Natronlauge (MICHAELIS, KUHLMANN, *B.* **28**, 2217). — Pulver. F: 216°.

Phenylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid $C_{24}H_{23}N_3ClP = C_6H_5 \cdot PCl(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Man schmilzt 1 Mol.-Gew. Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (S. 804) mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin bei etwa 200° bis zum Auflösen der Salzsäureentwicklung; man löst das Produkt in Alkohol, filtriert, dampft ein, kocht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus, löst schließlich in heißem Alkohol und fällt mit viel verdünnter Salzsäure (M., K., *B.* **28**, 2216). — Nädelchen. F: 250°. — Löslich in Alkohol, Chloroform und Anilin. — $2C_{24}H_{23}N_3ClP + PtCl_4$. Goldglänzende Schüppchen.

Phenylorthophosphinsäure-bromid-trianilid $C_{24}H_{23}N_3BrP = C_6H_5 \cdot PBr(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Phenylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid (s. o.) und Kaliumbromid in Alkohol (M., K., *B.* **28**, 2217). — Nadeln. F: 235°.

Phenylorthophosphinsäure-jodid-trianilid $C_{24}H_{23}N_3IP = C_6H_5 \cdot PI(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Phenylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid und Kaliumjodid in Alkohol (M., K., *B.* **28**, 2217). — Gelbliche Nadeln. F: 165°.

Phenylphosphinsäure-bis-phenylhydrazid $C_{18}H_{19}ON_4P = C_6H_5 \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Phenylphosphinsäure-dichlorid in 4 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in wasserfreiem Äther (M., *A.* **293**, 219). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in heißem Alkohol oder Chloroform, unlöslich in Wasser.

4-Chlor-benzol-phosphinsäure-(1), 4-Chlor-phenylphosphinsäure $C_6H_6O_3ClP = C_6H_4Cl \cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) oder besser aus 4-Chlor-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) durch Wasser (MICHAELIS, *A.* **293**, 228). — Nadeln (aus Wasser). F: 184—185°. — Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Druckrohr auf 150° 4-Chlor-1-brom-benzol (M., *A.* **293**, 224). — $AgC_6H_5O_3ClP$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $Ag_2C_6H_4O_3ClP$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_6H_5O_3ClP)_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4-Chor-phenylphosphinsäure-anhydrid $C_6H_4O_2ClP = C_6H_4Cl \cdot PO_2$. *B.* Durch etwa 2-stdg. Erhitzen von 3 g 4-Chlor-phenylphosphinsäure mit 5,2 g 4-Chlor-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) in Benzol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (M., *A.* **293**, 229). — Krystallpulver. F: 211°. Löslich in heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

4-Chlor-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_6H_4OCl_3P = C_6H_4Cl \cdot POCl_2$. *B.* Aus 4-Chlor-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) und Schwefeldioxyd (M., *A.* **293**, 225). Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 284—285°. D^{20}: 1,4892.

4-Chlor-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_6H_4Cl_5P = C_6H_4Cl \cdot PCl_4$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin (S. 764) und Chlor (M., *A.* **293**, 224). — Gelb, krystallinisch.

4-Chlor-phenylorthophosphinsäure-dichlorid-dibromid $C_6H_4Cl_3Br_2P = C_6H_4Cl \cdot PCl_2Br_2$. *B.* Aus [4-Chlor-phenyl]-dichlorphosphin und Brom in absolut-ätherischer Lösung (M., *A.* **293**, 225). — F: 216°. Raucht an der Luft.

4-Brom-benzol-phosphinsäure-(1), 4-Brom-phenylphosphinsäure $C_6H_6O_3BrP = C_6H_4Br \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Eintropfen von 4-Brom-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) in heißes Wasser (MICHAELIS, *A.* **293**, 241). — Spieße. F: 202°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Brombenzol und Metaphosphorsäure. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser im Druckrohr entsteht p-Dibrom-benzol. — $KC_6H_5O_3BrP$ (bei 80°). Nadeln. — $AgC_6H_5O_3BrP$. Blättchen. Löslich in heißem Wasser. Ist trocken ziemlich lichtbeständig. — $Ag_2C_6H_4O_3BrP$. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak. — $Ba(C_6H_5O_3BrP)_2 + H_2O$. Blättchen.

4-Brom-phenylphosphinsäure-anhydrid $C_6H_4O_2BrP = C_6H_4Br \cdot PO_2$. *B.* Durch Kochen von 2 g 4-Brom-phenylphosphinsäure mit 2,35 g 4-Brom-phenylphosphinsäure-dichlorid in Benzol bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung (M., *A.* **293**, 242). — Weißes Pulver. F: 185—186°. Schwer löslich in heißem Benzol.

4-Brom-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_6H_4OCl_2BrP = C_6H_4Br \cdot POCl_2$. *B.* Aus 4-Brom-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) und Schwefeldioxyd (M., *A.* **293**, 238). — Flüssig. Kp: 290—291°.

4-Brom-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_6H_4Cl_4BrP = C_6H_4Br \cdot PCl_4$. *B.* Aus [4-Brom-phenyl]-dichlorphosphin (S. 764) und Chlor (M., *A.* **293**, 238). — Gelbe Krystallmasse. F: 55°.

x-Brom-benzol-phosphinsäure-(1), x-Brom-phenylphosphinsäure $C_6H_6O_3BrP = C_6H_4Br \cdot PO(OH)_2$. *B.* Man behandelt die aluminiumchloridhaltigen Rückstände, welche bei der Darstellung von [4-Brom-phenyl]-dichlorphosphin (S. 764) erhalten werden, mit Wasser, kocht das dann vorhandene Pulver mit Alkohol aus, dampft die alkoh. Lösung ein, löst den verbleibenden Rückstand in Ammoniak und fällt mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **293**, 244). — Nadeln. F: 265°. Unlöslich in Äther. — $Ag_2C_6H_4O_3BrP$. Weißes amorphes Pulver.

3-Nitro-benzol-phosphinsäure-(1) [1]**, 3-Nitro-phenylphosphinsäure** [1] $C_6H_6O_5NP = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Phenylphosphinsäure mit 7 Tln. rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 100—110°; man dampft den Röhreninhalt zur Trockne ein und trennt in dem Rückstand die Nitrophenylphosphinsäure von unveränderter Phenylphosphinsäure in Form der Bariumsalze, von denen das Salz der Nitrophenylphosphinsäure in kaltem Wasser löslich, das der Phenylphosphinsäure unlöslich ist; man erhält die freie Nitrosäure aus ihrem Bariumsalz durch Zerlegen desselben in wäßr. Lösung mit etwas weniger als der zur Ausfällung des Bariums erforderlichen Menge Schwefelsäure und nachfolgendes Eindampfen der abfiltrierten Lösung (MICHAELIS, BENZINGER, *B.* **8**, 1311; *A.* **188**, 276). — Nadeln (aus Äther). F: 132°. Explodiert unter Feuererscheinung beim Erhitzen über 200°. Zerfließt an der Luft. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 98 Tle., bei 98° 92 Tle. Säure.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von NIJK, *R.* **41**, 469, 470.

Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam wird 3-Amino-phenylphosphinsäure (S. 823) gebildet. — Die Alkalisalze der 3-Nitro-phenylphosphinsäure sind nicht krystallisierbar. — $Ag_2C_6H_4O_5NP$. Gelblichweißes Pulver. Leicht löslich in verd. Salpetersäure und Ammoniak. — $CaC_6H_4O_5NP + \frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Amorphes Pulver. — $Ba(C_6H_5O_5NP)_2 + 2H_2O$. Weiße Blättchen. In Wasser löslicher als das neutrale Salz. — $BaC_6H_4O_5NP + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 22° 0,844 Tle. und bei 100° 0,464 Tle. Salz. Verliert bei 180° $1\frac{1}{2}H_2O$, den Rest erst bei höherer Temperatur unter völligem Zerfall. — $SnC_6H_4O_5NP$. Gelber Niederschlag. — $PbC_6H_4O_5NP$ (bei 100°). Weißer Niederschlag. Löslich in verd. Salzsäure, Salpetersäure und in heißer Essigsäure.

4-Chlor-3-nitro-benzol-phosphinsäure-(1)[1], **4-Chlor-3-nitro-phenylphosphinsäure**[1] $C_6H_5O_5NClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einengen einer Lösung von 4-Chlor-phenylphosphinsäure in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (Michaelis, *A.* **293**, 230). — Weiße Blättchen mit ganz schwach gelblichgrünem Schimmer oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 166° und 168°. Löst sich in Wasser mit gelblicher Farbe; löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Benzol. — Verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Gibt mit Zinn und Salzsäure 4-Chlor-3-amino-phenylphosphinsäure (S. 823). — $(NH_4)_2C_6H_3O_5NClP$. Krystallbüschel. — $Na_2C_6H_3O_5NClP + 6H_2O$. Nadeln. — $K_2C_6H_3O_5NClP$ (im Vakuum). Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfließt an der Luft. — $Ag_2C_6H_3O_5NClP$. Niederschlag. — $CaC_6H_3O_5NClP$. Amorpher Niederschlag. — $BaC_6H_3O_5NClP + 2H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

[Formel: Benzolring mit $PO(OH)_2$, NO_2, Cl]

4-Brom-3-nitro-benzol-phosphinsäure-(1), 4-Brom-3-nitro-phenylphosphinsäure $C_6H_5O_5NBrP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 4-Brom-phenylphosphinsäure mit 7 Tln. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (Michaelis, *A.* **293**, 243). — Hellgelbe Blättchen. F: 185°. Verpufft bei stärkerem Erhitzen unter Feuererscheinung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $Ag_2C_6H_3O_5NBrP$. Fast weißes Pulver.

[Formel: Benzolring mit $PO(OH)_2$, NO_2, Br]

Phenylthiophosphinsäure-O.O-diäthylester $C_{10}H_{15}O_2SP = C_6H_5 \cdot PS(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylthiophosphinsäure-dichlorid (s. u.) beim Lösen in Alkohol (Köhler, Michaelis, *B.* **9**, 1054). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Zersetzt sich beim Destillieren. Unlöslich in Wasser.

Phenylthiophosphinsäure-dichlorid $C_6H_5Cl_2SP = C_6H_5 \cdot PSCl_2$. *B.* Aus Phenyldichlorphosphin (S. 763) beim Erwärmen mit Schwefel (Köhler, Michaelis, *B.* **9**, 1053). Beim Zutropfen von Chlorschwefel zu Phenyldichlorphosphin, neben Phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (Köhler, *B.* **13**, 464). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 270°; Kp_{130}: 205°; D^{13}: 1,376 (Kö., Mi.). — Raucht nur schwach an der Luft und wird von Wasser erst bei längerem Kochen unter Bildung von Phenylphosphinsäure zersetzt (Kö., Mi.). Einw. von Kalilauge: Kö., Mi. Beim Lösen in Alkohol wird Phenylthiophosphinsäure-O.O-diäthylester (s. o.) gebildet (Kö., Mi.).

2. Phosphinsäuren $C_7H_9O_3P$.

1. ***1-Methyl-benzol-phosphinsäure-(2), o-Toluolphosphinsäure, o-Tolylphosphinsäure*** $C_7H_9O_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von o-Tolylphosphinigsäure (S. 794) an der Luft (Michaelis, *A.* **293**, 293). Aus o-Tolylphosphinsäure-dichlorid (S. 808) oder aus o-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid (S. 808) und Wasser (M., Paneck, *A.* **212**, 232; M., *A.* **293**, 293). — Krystalle (aus Alkohol-Benzol). F: 141° (M., P.; M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M., P.). — Zerfällt beim Erhitzen in Toluol und Metaphosphorsäure (M.). Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Benzoesäure-phosphinsäure-(2) (S. 820) oxydiert (M.). Beim Einleiten von Chlor in eine konzentrierte wäßrige Lösung von o-Tolylphosphinsäure bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt Spaltung unter Bildung von 2-Chlor-toluol und Phosphorsäure; beim Einleiten von Chlor in eine verdünnte wäßrige Lösung von o-Tolylphosphinsäure unter Eiskühlung entsteht 5-Chlor-2-methyl-phenylphosphinsäure und 3.5-(?)-Dichlor-2-methyl-phenylphosphinsäure (M.). o-Tolylphosphinsäure gibt beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade 5-Nitro-2-methyl-phenylphosphinsäure (S. 808) (M.) — $NH_4C_7H_8O_3P$. Krystallinisch (M.). — $CuC_7H_7O_3P$. Blaugrüne Krystalle (M.). — $Ag_2C_7H_7O_3P$. Flockiger Niederschlag (M., P.). — $Ba(C_7H_8O_3P)_2 + H_2O$. Schuppen (M.). — $PbC_7H_7O_3P$. Krystalle (aus verd. Essigsäure) (M.).

[1] Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von Nijk, *R.* **41**, 471.

o-Tolylphosphinsäure-anhydrid $C_7H_7O_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO_2$. *B.* Durch Erwärmen von o-Tolylphosphinsäure mit o-Tolylphosphinsäure-dichlorid in Benzol (MICHAELIS, *A.* **293**, 293). — Prismen (aus Benzol).

o-Tolylphosphinsäure-dichlorid, „o-Tolyloxychlorphosphin" $C_7H_7OCl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot POCl_2$. *B.* Aus o-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) durch Schwefeldioxyd (MICHAELIS, *A.* **293**, 293). — Flüssigkeit. Kp: 273°. $D^{18,5}$: 1,3877.

o-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid, „o-Tolyltetrachlorphosphin" $C_7H_7Cl_4P$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_4$. *B.* Aus o-Tolyl-dichlorphosphin (S. 765) und Chlor (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 216). — Gelbliche krystallinische Masse. F: 63—66° (M., *A.* **293**, 292).

o-Tolylphosphinsäure-dianilid $C_{19}H_{19}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus o-Tolylphosphinsäure-dichlorid und 4 Mol.-Gew. Anilin (MICHAELIS, *A.* **293**, 295). — Nadeln. F: 234°.

4-Chlor-toluol-phosphinsäure-(2), 5-Chlor-2-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_3ClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisgekühlte verdünnte wäßrige Lösung von o-Tolylphosphinsäure (MICHAELIS, *A.* **293**, 295). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 205°. Mäßig löslich in kaltem Wasser. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Metaphosphorsäure. — $Ag_2C_7H_6O_3ClP$. Flockiger Niederschlag.

4.6-(?)-Dichlor-toluol-phosphinsäure-(2), 3.5-(?)-Dichlor-2-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_7O_3Cl_2P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Einleiten von Chlor in eine verdünnte wäßr. Lösung von o-Tolylphosphinsäure unter starker Kühlung (M., *A.* **293**, 296). — Krystalle. F: 240°. — $Ag_2C_7H_5O_3Cl_2P$.

4-Nitro-toluol-phosphinsäure-(2), 5-Nitro-2-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_5NP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man dampft eine Lösung von 1 Tl. o-Tolylphosphinsäure in 7 Tln. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade ein (MICHAELIS, *A.* **293**, 297). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Zinn und Salzsäure zur entsprechenden Aminosäure (S. 824) reduziert. — $CaC_7H_6O_5NP$. Blaßgelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $BaC_7H_6O_5NP$. Blaßgelbe Krystalle. Löslich in etwa 250 Tln. Wasser.

2. ***1-Methyl-benzol-phosphinsäure-(3), m-Toluolphosphinsäure, m-Tolylphosphinsäure*** $C_7H_9O_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Eintragen von m-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) in Wasser (MICHAELIS, *A.* **293**, 306). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 116—117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther. — Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Benzoesäure-phosphinsäure-(3) (S. 820) oxydiert. — $KC_7H_8O_3P + C_7H_9O_3P$. Blättchen. — $KC_7H_8O_3P$. Nadeln. Löslich in Alkohol. — $AgC_7H_8O_3P$. Amorpher Niederschlag. — $Ag_2C_7H_7O_3P$. Niederschlag. — $BaC_7H_7O_3P$. Blätter. Leicht löslich in Wasser.

m-Tolylphosphinsäure-dichlorid, „m-Tolyloxychlorphosphin" $C_7H_7OCl_2P$ $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf m-Tolyl-orthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) (MICHAELIS, *A.* **293**, 304). — Farblose, sich leicht bräunende Flüssigkeit. Kp: 275°. D^{18}: 1,3533.

m-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid, „m-Tolyltetrachlorphosphin" $C_7H_7Cl_4P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_4$. *B.* Aus m-Tolyl-dichlorphosphin (S. 765) und Chlor (MICHAELIS, *A.* **293**, 304). — Gelbes Öl, das unter 0° krystallinisch erstarrt.

4-Chlor-toluol-phosphinsäure-(3), 6-Chlor-3-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_3ClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet etwa 20 Minuten lang Chlor in eine wäßrige Lösung von m-Tolylphosphinsäure und läßt noch ca. 1 Stunde stehen (MI., *A.* **293**, 307). — Nädelchen (aus Wasser). F: 176°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 4-Chlor-toluol und Metaphosphorsäure. — $Ag_2C_7H_6O_3ClP$. Pulveriger Niederschlag.

2.4.5-Trichlor-toluol-phosphinsäure-(3), 2.5.6-Trichlor-3-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_6O_3Cl_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch anhaltendes Einleiten (etwa 3 Stunden) von Chlor in eine wäßrige Lösung von 6-Chlor-3-methyl-phenylphosphinsäure (MICHAELIS, *A.* **293**, 308). Beim Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung von m-Tolylphosphinigsäure (S. 794) (M., *A.* **293**, 309; vgl. M., LANGE, *B.* **8**, 1313, 1315). — Nadeln oder Blättchen. F: 220°; leicht löslich in heißem Wasser (M., *A.* **293**, 308). — Zerfällt oberhalb der Schmelztemperatur

in 2.4.5-Trichlor-toluol und Metaphosphorsäure (M., *A.* **293**, 309). — $Ag_2C_7H_4O_3Cl_3P$. Weißes Pulver (M., LA.; M., *A.* **293**, 310).

4-Brom-toluol-phosphinsäure-(3), 6-Brom-3-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_3BrP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. m-Tolylphosphinsäure, gelöst in wenig Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Brom (MICHAELIS, *A.* **293**, 310). — Nadeln. F: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 4-Brom-toluol und Metaphosphorsäure. — $Ag_2C_7H_6O_3BrP$. Weißes Pulver. Amorph.

CH3 · PO(OH)2 Br

3. ***1-Methyl-benzol-phosphinsäure-(4), p-Toluolphosphinsäure, p-Tolylphosphinsäure*** $C_7H_9O_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von p-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid in Wasser (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 224). Aus p-Tolylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) mit Wasser (M., P.). — Nadeln (aus Wasser). F: 189°; leicht löslich in Alkohol und Äther (M., P.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Toluol und Phosphorsäure (M., P.). Wird von alkal. Kaliumpermanganatlösung zu Benzoesäure-phosphinsäure-(4) (S. 820) oxydiert (M., P.; M., *A.* **293**, 276). Liefert mit Bromwasser glatt 4-Brom-toluol und Phosphorsäure (M., P.). Die p-Tolylphosphinsäure ist durch ihr sehr schwer lösliches übersaures Kaliumsalz charakterisiert (M., P.). — $KC_7H_8O_3P + C_7H_9O_3P$ (bei 100°). Nadeln (aus heißer wäßriger Lösung). Unlöslich in Alkohol, löslich in viel kaltem Wasser (M., P.). — $AgC_7H_8O_3P$. Blättchen. Löslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol (M., P.). — $Ag_2C_7H_7O_3P$. Käsiger Niederschlag. Schwärzt sich rasch am Licht (M., P.). — $Ba(C_7H_8O_3P)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M., P.).

p-Tolylphosphinsäure-anhydrid $C_7H_7O_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO_2$. *B.* Man erwärmt 1,58 g p-Tolylphosphinsäure mit 1,92 g p-Tolylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) in Benzol, solange noch HCl entweicht (MICHAELIS, ROTHE, *B.* **25**, 1748). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 101°. — Geht mit Wasser in p-Tolylphosphinsäure über.

p-Tolylphosphinsäure-monophenylester $C_{13}H_{13}O_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Lösen von p-Tolylphosphinsäure-phenylester-chlorid (s. u.) in wäßr. Ammoniak; beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure scheidet sich der Monophenylester aus (MICHAELIS, *A.* **293**, 263). — Nicht in reinem Zustand erhalten. — $AgC_{13}H_{12}O_3P$. Weißer Niederschlag.

p-Tolylphosphinsäure-diphenylester $C_{19}H_{17}O_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf 120° bis 130° bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung (MICHAELIS, *A.* **293**, 262). — Dicke, farblose, bläulich fluorescierende Flüssigkeit. Siedet oberhalb 360°. — Wird durch Wasser in Phenol und p-Tolylphosphinsäure zersetzt.

p-Tolylphosphinsäure-di-p-tolylester $C_{21}H_{21}O_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylphosphinsäure-dichlorid mit 2 Mol.-Gew. p-Kresol auf 120—130° bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung (MICHAELIS, *A.* **293**, 264). — Dickflüssig. Siedet oberhalb 360°.

Brenzcatechinester der p-Tolylphosphinsäure $C_{13}H_{11}O_3P$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(:O) <{}^{O}_{O}> C_6H_4$ s. Syst. No. 4720.

p-Tolylphosphinsäure-phenylester-chlorid $C_{13}H_{12}O_2ClP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot POCl \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. p-Tolylphosphinsäure-dichlorid mit 1 Mol.-Gew. Phenol bei 120—130° bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung (MICHAELIS, *A.* **293**, 262). — Krystallinisch. F: 55°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°.

p-Tolylphosphinsäure-p-tolylester-chlorid $C_{14}H_{14}O_2ClP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot POCl \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. p-Tolylphosphinsäure-dichlorid mit 1 Mol.-Gew. p-Kresol auf 120—130° bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung (M., *A.* **293**, 264). — F: 60°; siedet unzersetzt oberhalb 360°.

Brenzcatechinester des p-Tolylphosphinsäure-monochlorids $C_{20}H_{18}O_4Cl_2P_2$ = $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot POCl \cdot O)_2C_6H_4$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. p-Tolylphosphinsäure-dichlorid und 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin (M., *A.* **293**, 265). — Dicke Flüssigkeit. Siedet unzersetzt oberhalb 360°.

p-Tolylphosphinsäure-dichlorid, „p-Tolyloxychlorphosphin" $C_7H_7OCl_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot POCl_2$. *B.* Aus p-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid durch wenig Wasser (MICHAELIS, PANECK, *A.* **212**, 217). Entsteht ferner, wenn man trocknes Schwefeldioxyd über p-Tolylphosphinsäure-tetrachlorid leitet (M., P., *A.* **212**, 216). — Fast farblose, dicke Flüssigkeit. Kp: 284—285° (M., P.). — Wird durch Wasser lebhaft in Salzsäure und p-Tolylphosphinsäure zersetzt (M., P.). Beim Erhitzen mit 1 oder 2 Mol.-Gew. Phenol auf 120—130° entsteht p-Tolylphosphinsäure-phenylesterchlorid bezw. -diphenylester (M., *A.* **293**, 262).

p-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid, „p-Tolyltetrachlorphosphin" $C_7H_7Cl_4P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_4$. *B.* Aus p-Tolyl-dichlorphosphin (S. 769) und Chlor in der Kälte (M., P., *A.* **212**, 213). — Zugespitzte Säulchen (aus Benzol). F: 42°. — Zerfließt an der Luft unter Bildung von p-Tolylphosphinsäure-dichlorid. Mit Wasser entsteht erst p-Tolylphosphinsäure-dichlorid, das bald in p-Tolylphosphinsäure übergeht. Mit Schwefeldioxyd wird p-Tolylphosphinsäure-dichlorid gebildet. p-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid zerfällt beim Erhitzen im Druckrohr auf 200° in p-Tolyl-dichlorphosphin und ein chlorhaltiges Produkt, aus dem mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure 4-Chlor-benzoesäure erhalten wird.

p-Tolylphosphinsäure-monoanilid $C_{13}H_{14}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt p-Tolylphosphinsäure-dichlorid mit salzsaurem Anilin; das hierbei erhaltene Gemisch von (nicht näher untersuchten) p-Tolylphosphinsäure-chlorid-anilid und p-Tolylphosphinsäure-dianilid (s. u.) kocht man mit verd. Ammoniak; hierbei wird das Chlorid-anilid in das Ammoniumsalz des p-Tolylphosphinsäure-monoanilids übergeführt, das in Lösung geht, während das Dianilid ungelöst bleibt; man fällt aus der filtrierten ammoniakalischen Lösung das Monoanilid durch Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **293**, 268). — Weißes Pulver. F: 150°. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig. — $Cu(C_{13}H_{13}O_2NP)_2$. Hellblaues Pulver.

p-Tolylphosphinsäure-mono-p-toluidid $C_{14}H_{16}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Weißes Pulver. F: 208° (M., *A.* **293**, 269).

p-Tolylphosphinsäure-phenylester-amid $C_{13}H_{14}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine äther. Lösung von p-Tolylphosphinsäure-phenylester-chlorid (S. 809) unter Eiskühlung mit gesättigtem alkoh. Ammoniak (M., *A.* **293**, 263). — Krystalle (aus Äther). F: 115—116°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol.

p-Tolylphosphinsäure-phenylester-anilid $C_{19}H_{18}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt das aus p-Tolylphosphinsäure-dichlorid und salzsaurem Anilin erhältliche Gemisch von p-Tolylphosphinsäure-chlorid-anilid und p-Tolyl-phosphinsäure-dianilid mit Phenol gelinde bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung; der erkalteten Schmelze entzieht man durch Ausschütteln mit Wasser unverändertes Phenol und dann durch Behandeln mit Äther p-Tolylphosphinsäure-phenylester-anilid (MICHAELIS, *A.* **293**, 268; vgl. M., *A.* **293**, 218). — Öl, das langsam krystallinisch erstarrt. F: 59°; Kp_{48}: 283° (M., *A.* **293**, 268).

p-Tolylphosphinsäure-phenylester-p-toluidid $C_{20}H_{20}O_2NP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Allmählich zu weißen Krystallen erstarrendes Öl. F: 48°; Kp_{32}: 280° (M., *A.* **293**, 269).

p-Tolylphosphinsäure-diamid $C_7H_{11}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH_2)_2$. *B.* Aus p-Tolylphosphinsäure-dichlorid und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (MICHAELIS, *A.* **293**, 265). — Blättchen (aus Alkohol). F: 176°.

p-Tolylphosphinsäure-dianilid $C_{19}H_{19}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Tolylphosphinsäure-dichlorid und 4 Mol.-Gew. Anilin (M., *A.* **293**, 267; vgl. M., *A.* **293**, 215). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 209°.

p-Tolylphosphinsäure-di-p-toluidid $C_{21}H_{23}ON_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Tolylphosphinsäure-dichlorid und p-Toluidin (M., *A.* **293**, 269). — Nadeln. F: 237°.

p-Tolylorthophosphinsäure-trianilid $C_{25}H_{26}ON_3P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(OH)(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Durch Erwärmen einer alkoh. Lösung des p-Tolylorthophosphinsäure-chlorid-trianilids (s. u.) mit Natronlauge (MICHAELIS, KUHLMANN, *B.* **28**, 2214). — Krystallpulver. F: 240°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

p-Tolylorthophosphinsäure-nitrat-trianilid $C_{25}H_{25}O_3N_4P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(O \cdot NO_2) \cdot (NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus p-Tolylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid (s. u.) in alkoh. Lösung mit Silbernitrat beim Kochen (M., K., *B.* **28**, 2216). — F: 180°.

p-Tolylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid $C_{25}H_{25}N_3ClP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PCl(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Man schmilzt 1 Mol.-Gew. p-Tolylorthophosphinsäure-tetrachlorid mit 3 Mol.-Gew. wasserfreiem salzsaurem Anilin bei etwa 200° bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung; das Produkt löst man in Alkohol, dampft die filtrierte Lösung ein und kocht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus; schließlich löst man in heißem Alkohol und fällt durch viel verd. Salzsäure (M., K., *B.* **28**, 2214). — Nadeln. F: 245°. Mäßig leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in den meisten anderen Mitteln. — $2C_{25}H_{25}N_3ClP + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen.

p-Tolylorthophosphinsäure-bromid-trianilid $C_{25}H_{25}N_3BrP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PBr(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen des p-Tolylorthophosphinsäure-chlorid-trianilids (s. o.), gelöst in Alkohol, mit überschüssiger Kaliumbromidlösung (M., K., *B.* **28**, 2215). — Nädelchen. F: 238°.

p-Tolylorthophosphinsäure-jodid-trianilid $C_{25}H_{25}N_3IP = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PI(NH \cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von p-Tolylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid und Kaliumjodid in wäßrig-alkoholischer Lösung (M., K., *B.* **28**, 2215). — Gelbliche Nädelchen. F: 235°; mäßig leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser.

p-Tolylphosphinsäure-phenylester-phenylhydrazid $C_{19}H_{19}O_2N_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Zusatz von 2 Mol.-Gew. Phenylhydrazin, gelöst in Äther, zu einer äther. Lösung von p-Tolylphosphinsäure-phenylester-chlorid (S. 809) (M., *A.* **293**, 263). — Nädelchen. F: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

p-Tolylphosphinsäure-bis-phenylhydrazid $C_{19}H_{21}ON_4P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus p-Tolylphosphinsäure-dichlorid und Phenylhydrazin in Äther (M., *A.* **293**, 269). — Nadeln. F: 171°.

2-Chlor-toluol-phosphinsäure-(4), 3-Chlor-4-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_3ClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-4-methyl-phenylphosphinsäure-dichlorid und Wasser (MELCHIKER, *B.* **31**, 2917). — Blättchen. F: 190°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit Bromwasser entsteht 2-Chlor-4-brom-toluol. — $AgC_7H_7O_3ClP$. Blättchen. — $Ag_2C_7H_6O_3ClP$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_7H_7O_3ClP)_2$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_7H_8O_3ClP$. F: 216°. Schwer löslich in Wasser.

(Formel: CH_3, Cl, $PO(OH)_2$)

3-Chlor-4-methyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_7H_6OCl_3P = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot POCl_2$. *B.* Aus 3-Chlor-4-methyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) und Schwefeldioxyd (ME., *B.* **31**, 2916). — F: 36°. Kp: 290—291°.

3-Chlor-4-methyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_7H_6Cl_5P = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot PCl_4$. *B.* Aus [3-Chlor-4-methyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 769) und Chlor (ME., *B.* **31**, 2916). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol).

2-Nitro-toluol-phosphinsäure-(4), 3-Nitro-4-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_5NP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. p-Tolylphosphinsäure mit 7 Tln. rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **293**, 270). — Blaßgelbe Nadeln. F: 191°. Verpufft beim raschen Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Läßt sich mit Zinn und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zu 3-Amino-4-methyl-phenylphosphinsäure (S. 824) reduzieren. — $CuC_7H_6O_5NP$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag_2C_7H_6O_5NP$. Graues, lichtempfindliches Pulver. Unlöslich in Wasser. — $CaC_7H_6O_5NP + H_2O$. Blaßgelbes Pulver. — $BaC_7H_6O_5NP + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. Verliert leicht 1 H_2O, das andere erst oberhalb 200° unter Zersetzung. 1 Tl. löst sich in ca. 120 Tln. Wasser. — $PbC_7H_6O_5NP$. Blaßgelb, amorph. Leicht löslich in verd. Salpetersäure oder Essigsäure, kaum in Wasser.

(Formel: CH_3, NO_2, $PO(OH)_2$)

Diäthylester $C_{11}H_{16}O_5NP = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-4-methyl-phenylphosphinsäure durch Erwärmen mit Äthyljodid am Rückflußkühler (MICHAELIS, *A.* **293**, 272). — Schwach senfölartig riechende Flüssigkeit. Nicht unzersetzt destillierbar.

2-Chlor-x-nitro-toluol-phosphinsäure-(4), 3-Chlor-x-nitro-4-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_7O_5NClP = CH_3 \cdot C_6H_2Cl(NO_2) \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Auflösen von 1 Tl. 3-Chlor-4-methyl-phenylphosphinsäure in 7 Tln. rauchender Salpetersäure (MELCHIKER, *B.* **31**, 2918). — Schwach gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 200°; verpufft bei höherer Temperatur. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Saures Bariumsalz. Gelbe Blättchen.

2.6-Dinitro-toluol-phosphinsäure-(4), 3.5-Dinitro-4-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_7O_7N_2P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt 1 Tl. p-Tolylphosphinsäure in ein Gemisch aus 5 Tln. konz. Schwefelsäure und 10 Tln. rauchender Salpetersäure ein und erhitzt 3 Stdn. im Wasserbad (PIPER, Dissertation [Rostock 1893], S. 23; MICHAELIS, *A.* **293**, 272). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 251°; verpufft beim raschen Erhitzen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (P.; M.). — $BaC_7H_5O_7N_2P + 2H_2O$. Blätter. Leicht löslich in Wasser; verliert bei 110° 1 H_2O, den Rest auch bei 180° sehr schwer und unvollständig (P.; M.). — $PbC_7H_5O_7N_2P$. Gelbes amorphes Pulver (P.; M.).

(Formel: CH_3, O_2N, NO_2, $PO(OH)_2$)

4. ***1-Methyl-benzol-phosphinsäure-(1[1]), Toluol-ω-phosphinsäure, Benzylphosphinsäure*** $C_7H_9O_3P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Entsteht neben Dibenzylphosphinigsäure (S. 796) und Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) bei 4—5-stdg. Erhitzen von 10 g Phosphoniumjodid mit 13 g Benzaldehyd im Druckrohr auf 100°; man behandelt das Produkt mit Wasser, wodurch nur Benzylphosphinsäure ausgezogen wird (LITTHAUER, *B.* **22**, 2144, 2148). Man löst 55,5 g Phosphor in 55,5 g Schwefelkohlenstoff, fügt 94,5 g Jod hinzu, destilliert den Schwefelkohlenstoff ab und gibt zu dem Rückstand in kleinen Portionen 159 g Benzyl-

alkohol in einer Kohlendioxydatmosphäre; nach beendigter Reaktion läßt man erkalten, fügt Wasser hinzu und destilliert die flüchtigen Produkte mit Wasserdampf ab; die rückständige wäßrige Lösung filtriert man heiß von nicht gelöstem Harz ab; aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten Dibenzylphosphinigsäure aus; man filtriert diese ab und engt das Filtrat bis zum Auftreten von Jodwasserstoffdämpfen ein; beim Erkalten scheidet sich Benzylphosphinsäure aus, die man durch Überführung in das Bariumsalz reinigt (LETTS, BLAKE, *Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh* **35**, 612; *B.* **24** Ref., 366). — Prismen (aus Eisessig). F: 169—169,5° (LETTS, BL.), 166° (LI.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol (LI.; LETTS, BL.), unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform (LI.). — Verliert bei längerem Erhitzen auf 230° Wasser und geht in das Anhydrid $[C_6H_5\cdot CH_2\cdot PO(OH)]_2O$(?) über, das durch Kochen mit Wasser in Benzylphosphinsäure zurückverwandelt wird (LETTS, BL.). Wird durch Erhitzen mit phosphoriger Säure zu Benzylphosphin (S. 769) reduziert (LETTS, BL.). — $K_2C_7H_7O_3P + H_2O$. Krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LETTS, BL.). — $CuC_7H_7O_3P + H_2O$. Hellblauer Niederschlag (LETTS, BL.). — $Ag_2C_7H_7O_3P$. Krystallinischer Niederschlag (LI.). Unbeständig (LETTS, BL.). — $MgC_7H_7O_3P + H_2O$. Körniges Pulver (LETTS, BL.). — $CaC_7H_7O_3P + H_2O$. Schuppiger Niederschlag (LETTS, BL.). — $BaC_7H_7O_3P + 2H_2O$. Tafeln; 100 g Wasser lösen bei 9,7° 1,807 g wasserhaltiges Salz, bei 100° aber nur 0,4305 g (LETTS, BL.). — $Ba(C_7H_8O_3P)_2 + 3H_2O$. Krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser (LETTS, BL.). — $ZnC_7H_7O_3P + H_2O$. Amorpher Niederschlag (LETTS, BL.). — $CdC_7H_7O_3P + H_2O$ (LETTS, BL.). — $PbC_7H_7O_3P + H_2O$. Amorpher Niederschlag (LETTS, BL.).

Diphenylester $C_{19}H_{17}O_3P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man erhitzt 15 g Phosphorigsäure-triphenylester (Bd. VI, S. 177) mit 6,5 g Benzylchlorid im Druckrohr auf 175° und schüttelt den in Äther löslichen Anteil des Produkts [nicht rein isoliertes $C_6H_5\cdot CH_2\cdot P(O\cdot C_6H_5)_3Cl$] mit verd. Natronlauge (MICHAELIS, KAEHNE, *B.* **31**, 1051). — Krystalle (aus Petroläther). F: 60°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Nitro-toluol-phosphinsäure-(1[1]), 4-Nitro-benzylphosphinsäure[1]) $C_7H_8O_5NP = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Auflösen von 1 g Benzylphosphinsäure (S. 811) in 5 ccm rauchender Salpetersäure bei 0°; man gießt die Lösung auf Eis (LITTHAUER, *B.* **22**, 2145). — Gelbe Nadeln (aus konz. Salpetersäure). Zersetzt sich gegen 217°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Äther.

3. Phosphinsäuren $C_8H_{11}O_3P$.

1. ***1-Äthyl-benzol-phosphinsäure-(4), 4-Äthyl-phenylphosphinsäure*** $C_8H_{11}O_3P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Zersetzung von 4-Äthyl-phenylphosphinsäuredichlorid (s. u.) mit heißem Wasser und Eindampfen der wäßr. Lösung (MICHAELIS, *A.* **293**, 317). — Nadeln. F: 164°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, unlöslich in Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Benzoesäurephosphinsäure-(4) (S. 820). — $KC_8H_{10}O_3P + C_8H_{11}O_3P$. Krystallinischer Niederschlag. — $CuC_8H_9O_3P + H_2O$. Grüner krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2C_8H_9O_3P$. Krystallinischer Niederschlag. — $BaC_8H_9O_3P + 3H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_8H_{11}O_3P$. Krystalle (aus Wasser).

4-Äthyl-phenylphosphinsäure-anhydrid $C_8H_9O_2P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot PO_2$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1,86 g 4-Äthyl-phenylphosphinsäure mit 10 g Benzol und 2,23 g 4-Äthyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) (M., *A.* **293**, 319). — Krystalle. F: 68°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in warmem Äther und Benzol. — Geht erst bei längerem Kochen mit Wasser völlig in 4-Äthyl-phenylphosphinsäure über.

4-Äthyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_8H_9OCl_2P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf 4-Äthyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (M., *A.* **293**, 315). — Flüssigkeit. Kp: 294°. D^{16}: 1,29.

4-Äthyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_8H_9Cl_4P = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot PCl_4$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf [4-Äthyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 772) (M., *A.* **293**, 315). — Krystallinische Masse. F: 51°.

2. ***1.3-Dimethyl-benzol-phosphinsäure-(4), m-Xylol-phosphinsäure-(4), 2.4-Dimethyl-phenylphosphinsäure*** $C_8H_{11}O_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf [2.4-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) Chlor einwirken und zersetzt das hierbei entstandene (nicht näher beschriebene) 2.4-Dimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $(CH_3)_2C_6H_3\cdot PCl_4$ mit Wasser

CH_3; CH_3; $PO(OH)_2$

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlung von CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2610.

(WELLER, *B.* **20**, 1720, 1721). Besser verfährt man, wenn man dieses Tetrachlorid mit Schwefeldioxyd erst in das (ebenfalls nicht näher beschriebene) 2.4-Dimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $(CH_3)_2C_6H_3\cdot POCl_2$ überführt und dieses durch längeres Kochen mit viel Wasser zersetzt (W.). — Nadeln. F: 194°. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,5 Teile und bei 100° 6,9 Tle. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther. — Bromwasser bewirkt Spaltung in gebromte Xylole und Phosphorsäure. Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen m-Xylol und Phosphorsäure. Wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu m-Toluylsäure-phosphinsäure-(4 oder 6) $HO_2C\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot PO(OH)_2$ (S. 821) oxydiert. Beim Auflösen in rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere x-Nitro-2.4-dimethyl-phenylphosphinsäuren (s. u.). $Ag_2C_8H_9O_3P$. Niederschlag. — $BaC_8H_9O_3P + H_2O$. Blättchen. — $Cd(C_8H_{10}O_3P)_2 + H_2O$. Blättchen. In kaltem Wasser löslicher als in heißem. — $Ni(C_8H_{10}O_3P)_2 + H_2O$. Hellgrüne Krystalle.

eso-Nitro-m-xylol-phosphinsäure-(4) vom Schmelzp. 100°, x-Nitro-2.4-dimethyl-phenylphosphinsäure vom Schmelzp. 100° $C_8H_{10}O_5NP = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Entsteht neben der isomeren Säure vom Schmelzp. 182° (s. u.) beim Eintragen von 2.4-Dimethyl-phenylphosphinsäure (S. 812) in rauchende Salpetersäure (W., *B.* **20**, 1722). — F: 100°. Leicht löslich in Wasser.

eso-Nitro-m-xylol-phosphinsäure-(4) vom Schmelzp. 182°, x-Nitro-2.4-dimethyl-phenylphosphinsäure vom Schmelzp. 182° $C_8H_{10}O_5NP = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot PO(OH)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln. F: 182°; schwer löslich in Wasser (W., *B.* **20**, 1722).

3. ***1.3-Dimethyl-benzol-phosphinsäure-(5?), m-Xylol-phosphinsäure-(5?), 3.5-(?)-Dimethyl-phenylphosphinsäure*** $C_8H_{11}O_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht m-Xylol mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid, führt das durch fraktionierte Destillation bei 256° übergehende Gemisch von viel [2.4-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) und wenig [3.5-(?)-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin zunächst mit Chlor in die entsprechenden Orthosphosphinsäure-tetrachloride $(CH_3)_2C_6H_3\cdot PCl_4$, sodann mit Schwefeldioxyd in die entsprechenden Phosphinsäuredichloride $(CH_3)_2C_6H_3\cdot POCl_2$ über, die durch Kochen mit viel Wasser zersetzt werden; das beim Eindampfen der wäßr. Lösung erhaltene Krystallgemisch von viel 2.4-Dimethyl-phenylphosphinsäure und wenig 3.5-(?)-Dimethyl-phenylphosphinsäure läßt sich durch fraktionierte Krystallisation trennen (WELLER, *B.* **20**, 1723). — Blättchen. F: 161°. 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,8 Tle. und bei 100° 117,3 Tle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Liefert mit Brom Phosphorsäure, ein Gemisch von gebromten Xylolen und eine in Wasser sehr schwer lösliche (nicht näher beschriebene) Bromdimethylphenylphosphinsäure. Beim Erhitzen mit Alkalien entsteht m-Xylol und Phosphorsäure. Mit Salpetersäure entsteht m-Toluylsäure-phosphinsäure-(5?) (S. 821) und eine schwer zu reinigende Nitrodimethylphenylphosphinsäure.

CH_3
(?)$(HO)_2OP\cdot$ — $\cdot CH_3$

4. ***1.4-Dimethyl-benzol-phosphinsäure-(2), p-Xylol-eso-phosphinsäure, 2.5-Dimethyl-phenylphosphinsäure*** $C_8H_{11}O_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zersetzung von 2.5-Dimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) oder von 2.5-Dimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) mit Wasser (WELLER, *B.* **21**, 1494). — Nadeln. F: 179° bis 180°. Mäßig leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Äther. — $KC_8H_{10}O_3P$. Unlöslich in Alkohol. — $BaC_8H_9O_3P$. Blättchen.

CH_3
$\cdot PO(OH)_2$
CH_3

2.5-Dimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_8H_9OCl_2P = (CH_3)_2C_6H_3\cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf 2.5-Dimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (WELLER, *B.* **21**, 1494). — Dickflüssig. Kp: 280—281°. D^{18}: 1,31.

2.5-Dimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_8H_9Cl_4P = (CH_3)_2C_6H_3\cdot PCl_4$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf [2.5-Dimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) (W., *B.* **21**, 1494). — Krystallinisch. F: ca. 60°.

eso-Nitro-p-xylol-eso-phosphinsäure, x-Nitro-2.5-dimethyl-phenylphosphinsäure $C_8H_{10}O_5NP = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2)\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 2.5-Dimethyl-phenylphosphinsäure (s. o.) in rauchende Salpetersäure (W., *B.* **21**, 1495). — Nadeln. F: 224°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

4. Phosphinsäuren $C_9H_{13}O_3P$.

1. ***1-Isopropyl-benzol-phosphinsäure-(4), Cumol-phosphinsäure-(4), 4-Isopropyl-phenylphosphinsäure*** $C_9H_{13}O_3P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Zersetzung von 4-Isopropyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot PCl_4$ (S. 814) mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **294**, 50). — Nädelchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 139°.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und in warmem Schwefelkohlenstoff. — Bei der Oxydation von 1 Tl. 4-Isopropyl-phenylphosphinsäure mit $^1/_2$ Tl. Kaliumpermanganat entsteht 4-[α-Oxy-isopropyl]-phenylphosphinsäure (S. 818); bei der Oxydation von 1 Tl. der Phosphinsäure mit 4,4 Tln. Permanganat entstehen eine oberhalb 250° schmelzende Säure $C_{25}H_{29}O_{11}P_3$(?) und in geringer Menge eine Säure $C_{34}H_{40}O_{14}P_4$(?). — $Ag_2C_9H_{11}O_3P$. Pulver. — $Ba(C_9H_{12}O_3P)_2$. Krystalle. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2+C_9H_{13}O_3P$. Blättchen. F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Äther.

4-Isopropyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_9H_{11}OCl_2P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf 4-Isopropyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) (M., *A.* **294**, 49). — Erstarrt krystallinisch. F: 35°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 295—300°; Kp_{35}: 183°.

4 - Isopropyl - phenylorthophosphinsäure - tetrachlorid $C_9H_{11}Cl_4P = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot PCl_4$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf [4-Isopropyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 773) (M., *A.* **294**, 48). — Krystallinisch. F: 53—55°.

2. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-phosphinsäure-(5), Pseudocumol-phosphinsäure-(5), 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure*** $C_9H_{13}O_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zersetzung von 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $(CH_3)_3C_6H_2\cdot POCl_2$ (s. u.) mit siedendem Wasser (MICHAELIS, *A.* **294**, 7). — Blättchen oder Nadeln. F: 212°. Unlöslich in Benzol. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,8213 Tle. und bei 97° 2,55 Tle. — Bromwasser spaltet in Phosphorsäure und eso-Tribrom-pseudocumol (Bd. V, S. 403). — $KC_9H_{12}O_3P$. Nädelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2C_9H_{11}O_3P$. Käsiger Niederschlag. — $Ba(C_9H_{12}O_3P)_2$. Nädelchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. $Ni(C_9H_{12}O_3P)_2+4H_2O$. Hellgrüne Blättchen.

CH₃
·CH₃
(HO)₂OP·
CH₃

2.4.5 - Trimethyl - phenylphosphinsäure - anhydrid $C_9H_{11}O_2P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot PO_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure (s. o.) mit 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) in Benzol (MICHAELIS, ROTHE, *B.* **25**, 1749; MICHAELIS, *A.* **294**, 8). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure und Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Benzol (M., R.). — Blättchen (aus Benzol). F: 216° (M., R.; M.). Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in heißem, sehr leicht in Chloroform (M., R.). — Läßt sich durch Verrühren mit Wasser und Eindampfen in 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure überführen.

Eine Verbindung $C_9H_{11}O_2P$ vom Schmelzpunkt 80°, die möglicherweise eine zweite Form des 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-anhydrids $(CH_3)_3C_6H_2\cdot PO_2$ darstellt, s. S. 799.

2.4.5 - Trimethyl - phenylphosphinsäure - diphenylester $C_{21}H_{21}O_3P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot PO(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) mit Phenolnatrium in äther. Lösung (MICHAELIS, *A.* **294**, 9). — Krystallinische Masse. F: 62,5°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; wird von alkoh. Alkali verseift.

2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_9H_{11}OCl_2P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot POCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf 2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) (M., *A.* **294**, 4). — Krystallmasse. F: 63°. Kp: 307—308°.

2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_9H_{11}Cl_4P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot PCl_4$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 774) (M., *A.* **294**, 4). — Krystallmasse. F: 75°. Leicht löslich in Benzol.

2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dianilid $C_{21}H_{23}ON_2P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot PO(NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. o.) und Anilin (M., *A.* **294**, 10). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Wasser.

2.4.5 - Trimethyl - phenylorthophosphinsäure - trianilid $C_{27}H_{30}ON_3P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot P(OH)(NH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid (s. u.) mit frisch gefälltem Silberoxyd (M., *A.* **294**, 14). — Nädelchen. F: 203,5°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Reagiert neutral.

2.4.5 - Trimethyl - phenylorthophosphinsäure - nitrat - trianilid $C_{27}H_{29}O_3N_4P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot P(O\cdot NO_2)(NH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid (s. u.) mit einem geringen Überschuß von Silbernitrat (M., *A.* **294**, 13). — Nädelchen. F: 224—225°.

2.4.5 - Trimethyl - phenylorthophosphinsäure - chlorid - trianilid $C_{27}H_{29}N_3ClP = (CH_3)_3C_6H_2\cdot PCl(NH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. o.) mit überschüssigem, fein gepulvertem Anilinhydrochlorid auf 170°

bis 180° (M., *A.* **294**, 11). — Blättchen (aus Chloroform). F: 247°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Chloroform und Alkohol.

2.4.5 - Trimethyl - phenylorthophosphinsäure - bromid - trianilid $C_{27}H_{29}N_3BrP$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot PBr(NH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-chlorid-trianilid (S. 814) in alkoh. Lösung mit überschüssigem Kaliumbromid (M., *A.* **294**, 13). — Krystallpulver. F: 259°.

2.4.5 - Trimethyl - phenylorthophosphinsäure - jodid - trianilid $C_{27}H_{29}N_3IP$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot PI(NH\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-bromid-trianilid (s. o.) und Kaliumjodid (M., *A.* **294**, 13). — Gelbliches Krystallpulver. F: 220°.

2.4.5 - Trimethyl - phenylphosphinsäure - bis - phenylhydrazid $C_{21}H_{25}ON_4P$ = $(CH_3)_3C_6H_2\cdot PO(NH\cdot NH\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (S. 814) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (M., *A.* **294**, 14). — Nädelchen. F: 208°.

6 - Chlor - pseudocumol - phosphinsäure - (5), 6-Chlor-2.4.5-trimethyl-phenylphosphinsäure $C_9H_{12}O_3ClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine eisessigsaure Lösung von 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure (M., *A.* **294**, 15). — Nadeln (aus Eisessig). F: 235°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Liefert mit stark abgekühlter rauchender Salpetersäure 6-Chlor-3-nitro-2.4.5-trimethyl-phenylphosphinsäure (s. u.), beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure entsteht Phosphorsäure und 6-Chlor-3.5-dinitro-pseudocumol (Bd. V, S. 405). — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_9H_{12}O_3ClP$. Nädelchen. F: 197,5°. Schwer löslich in Wasser.

CH_3 / Cl· ·CH_3 / $(HO)_2OP$· / CH_3

6 - Chlor - 3 - nitro - pseudocumol - phosphinsäure - (5), 6 - Chlor - 3-nitro-2.4.5-trimethyl-phenylphosphinsäure $C_9H_{11}O_5NClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 6-Chlor-2.4.5-trimethyl-phenylphosphinsäure (s. o.) in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure (M., *A.* **294**, 18). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 227—228° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser.

CH_3 / Cl· ·CH_3 / $(HO)_2OP$· ·NO_2 / CH_3

3.6 - Dinitro - pseudocumol - phosphinsäure - (5), 3.6 - Dinitro - 2.4.5-trimethyl-phenylphosphinsäure $C_9H_{11}O_7N_2P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure (S. 814) 12 Stdn. mit rauchender Salpetersäure stehen und verdampft die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbad (M., *A.* **294**, 19). — Nädelchen. Zersetzt sich, langsam erhitzt, bei 239°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und in siedendem Chloroform. — $CuC_9H_9O_7N_2P + H_2O$. Grüne Nädelchen (aus heißem Wasser). — $AgC_9H_{10}O_7N_2P$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2C_9H_9O_7N_2P$. Pulveriger Niederschlag. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_9H_{11}O_7N_2P$. Nadeln. Schmilzt bei 273° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_9H_{11}O_7N_2P$. Nädelchen. Schmilzt bei 240° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser.

CH_3 / O_2N· ·CH_3 / $(HO)_2OP$· ·NO_2 / CH_3

3. ***1.3.5-Trimethyl-benzol-phosphinsäure-(2), Mesitylen-eso-phosphinsäure, 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure*** $C_9H_{13}O_3P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zersetzen von 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **294**, 39). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167°. 1 Tl. löst sich bei 97° in 120 Tln. Wasser. Schwer löslich in Chloroform und Äther, leicht in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen vollständig in Mesitylen und Metaphosphorsäure. — $NH_4C_9H_{12}O_3P$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag_2C_9H_{11}O_3P$. Blättchen. — $Ba(C_9H_{12}O_3P)_2 + H_2O$. Nadeln. — $BaC_9H_{11}O_3P + 3H_2O$. Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — $Ni(C_9H_{12}O_3P)_2 + 8H_2O$. Blaßgrüne Krystalle.

CH_3 / ·$PO(OH)_2$ / CH_3· ·CH_3

2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure-anhydrid $C_9H_{11}O_2P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot PO_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure (s. o.) mit 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) in Benzol (M., *A.* **294**, 40). — Krystalle (aus Chloroform). Schmilzt bei 215—216° unter Zersetzung. — Geht beim Verdunsten der verdünnten alkoholischen Lösung in 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure über.

2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_9H_{11}OCl_2P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot POCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf 2.4.6-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (s. u.) (M., *A.* **294**, 36). — Zerfließliche Krystalle. F: 92—93°. Siedet oberhalb 360°.

2.4.6-Trimethyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_9H_{11}Cl_4P = (CH_3)_3C_6H_2\cdot PCl_4$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 775) (M., *A.* **294**, 36). — Gelbliche Krystallmasse. F: 70°.

5. 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-phosphinsäure-(2 oder 3), Cymol-phosphinsäure-(2 oder 3), 2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenylphosphinsäure I. CH_3, $PO(OH)_2$, $CH(CH_3)_2$; II. CH_3, $PO(OH)_2$, $CH(CH_3)_2$. $C_{10}H_{15}O_3P$, Formel I oder II. *B.* Man behandelt [2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenyl]-dichlorphosphin (S. 775) mit Chlor, führt das hierbei entstandene 2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid mit Schwefeldioxyd in das entsprechende Phosphinsäuredichlorid über und zersetzt dieses mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **294**, 54). — Flüssig. — $AgC_{10}H_{14}O_3P$. Niederschlag. — $Ag_2C_{10}H_{13}O_3P$. Niederschlag. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2+C_{10}H_{15}O_3P$. Warzen. F: 156°.

3. Monophosphinsäure $C_nH_{2n-7}O_3P$.

1-Isopropenyl-benzol-phosphinsäure-(4), 4-Isopropenyl-phenylphosphinsäure $C_9H_{11}O_3P = CH_2{:}C(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot PO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-[α-Oxy-isopropyl]-phenylphosphinsäure (S. 818) auf 105—120° (MICHAELIS, *A.* **294**, 51). — Gelbliches Pulver. — $Ag_2C_9H_9O_3P$.

4. Monophosphinsäure $C_nH_{2n-11}O_3P$.

Naphthalin-phosphinsäure-(1), α-Naphthylphosphinsäure $C_{10}H_9O_3P = C_{10}H_7\cdot PO(OH)_2$. *B.* Man leitet zu α-Naphthyl-dichlorphosphin (S. 775) Chlor und behandelt das entstandene Tetrachlorid mit Wasser (KELBE, *B.* **9**, 1052). — Nadeln. F: 190° (K.). D_4 (fest): 1,440 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (K.). — Zerfällt bei starkem Erhitzen in Naphthalin und Metaphosphorsäure (K.). — $Ag_2C_{10}H_7O_3P$. Niederschlag (K.).

5. Monophosphinsäuren $C_nH_{2n-13}O_3P$.

1. Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?), 4(?)-Benzyl-phenylphosphinsäure $C_{13}H_{13}O_3P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Zersetzung von Diphenylmethan-[orthophosphinsäure]-(4?)-tetrachlorid (s. u.) oder von Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?)-dichlorid (s. u.) mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **315**, 45). — Nadeln. F: 196°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Diphenylmethan und Metaphosphorsäure. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Benzophenon-phosphinsäure-(4?) (S. 819). — $Ba(C_{13}H_{12}O_3P)_2 + H_2O$. — Kobaltsalz. Enthält 4 Mol. Krystallwasser. — Phenylhydrazinsalz. F: 187°.

Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?)-anhydrid, 4(?)-Benzyl-phenylphosphinsäure-anhydrid, „Phosphinodiphenylmethan" $C_{13}H_{11}O_2P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot PO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?) (s. o.) mit Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?)-dichlorid (s. u.) in Benzol (M., *A.* **315**, 45). — Schneeweißes Krystallpulver (aus heißem Benzol oder Chloroform). F: 169°. — Nimmt nur sehr langsam Wasser auf unter Bildung der Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?).

Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?)-dichlorid, 4(?)-Benzyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_{13}H_{11}OCl_2P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot POCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Schwefeldioxyd auf Diphenylmethan-[orthophosphinsäure]-(4?)-tetrachlorid (M., *A.* **315**, 44). — Flüssig. Kp_{20}: 261°. D: 1,207.

Diphenylmethan-[orthophosphinsäure]-(4?)-tetrachlorid, 4(?)-Benzyl-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_{13}H_{11}Cl_4P = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot PCl_4$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 4(?)-Dichlorphosphino-diphenylmethan (S. 776) (M., *A.* **315**, 44). — Gelbe Krystallmasse. F: 80°.

α.α-Dichlor-diphenylmethan-phosphinsäure-(4?)-dichlorid, 4(?)-[α.α-Dichlor-benzyl]-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_{13}H_9OCl_4P = C_6H_5\cdot CCl_2\cdot C_6H_4\cdot POCl_2$. *B.* Aus Benzophenon-phosphinsäure-(4?) (S. 819) und Phosphorpentachlorid (M., *A.* **315**, 49). — Weiße Krystallmasse. F: 64°. Kp_{15}: 258°. Leicht löslich in Äther. — Zersetzt sich an der Luft oder mit kaltem Wasser allmählich zu Benzophenon-phosphinsäure-(4?) und Chlorwasserstoff.

2. **Dibenzyl-phosphinsäure-(4)** $C_{14}H_{15}O_3P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Dibenzyl-phosphinsäure-(4)-dichlorid (s. u.) durch Zersetzung mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **315**, 51). Aus Dibenzyl-phosphinigsäure-(4) (S. 800) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (M.). — Blättchen. F: 256°. — Zerfällt beim Erhitzen in Dibenzyl (Bd. V, S. 598) und Metaphosphorsäure, bei der Oxydation in Benzoesäure und Benzoesäure-phosphinsäure-(4) (S. 820).

Dibenzyl-phosphinsäure-(4)-dichlorid $C_{14}H_{13}OCl_2P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf Dibenzyl-[orthophosphinsäure]-(4)-tetrachlorid (s. u.) (M., *A.* **315**, 50). — F: 75°.

Dibenzyl-[orthophosphinsäure]-(4)-tetrachlorid $C_{14}H_{13}Cl_4P = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot PCl_4$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf 4-Dichlorphosphino-dibenzyl (S. 776) (M., *A.* **315**, 50). — F: 65°.

3. **α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure, Dibenzylmethanphosphinsäure, β.β'-Diphenyl-isopropylphosphinsäure** $C_{15}H_{17}O_3P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445), Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bei 6-stdg. Erhitzen auf 180° (MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1292; vgl. GRAEBE, *B.* **7**, 1627). — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (G.; M., FL.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (G.; M., FL.). — Liefert bei der trocknen Destillation Dibenzylmethan (Bd. V, S. 613) neben wenig Toluol (M., FL.). Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohre wird keine Phosphorsäure abgespalten (M., FL.). — $Ag_2C_{15}H_{15}O_3P$. Weißer Niederschlag. — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{15}H_{17}O_3P$. Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_{15}H_{17}O_3P$. Nadeln. F: 148—149°.

Anhydrid $C_{15}H_{15}O_2P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO_2$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure (s. o.) und α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure-dichlorid (s. u.) in Benzol (MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1295). — Tafelförmige Krystalle. F: 151°.

Diäthylester $C_{19}H_{25}O_3P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Auflösen von α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure-dichlorid (s. u.) in absol. Alkohol (M., FL., *B.* **34**, 1296). Aus α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure-dichlorid und Natriumäthylat in Äther (M., FL.). — Dicke Flüssigkeit. Kp_{20}: 240°.

Diphenylester $C_{27}H_{25}O_3P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure-dichlorid (s. u.) mit 2 Mol.-Gew. Phenol auf 115—120° (M., FL., *B.* **34**, 1296). — Prismen (aus Alkohol). F: 120°.

Dichlorid $C_{15}H_{15}OCl_2P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot POCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (M., FL., *B.* **34**, 1294). — Farblose dickliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 228°. D^{15}: 1,036.

Monoamid $C_{15}H_{18}O_2NP = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(OH) \cdot NH_2$. *B.* Durch Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure-dichlorid (s. o.) (M., FL., *B.* **34**, 1295). — Blättchen. Sintert bei 230°. F: 244°.

Dianilid $C_{27}H_{27}ON_2P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure-dichlorid (s. o.) mit 4 Mol.-Gew. Anilin (M., FL., *B.* **34**, 1295). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol und Chloroform.

Bis-phenylhydrazid $C_{27}H_{29}ON_4P = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2CH \cdot PO(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus α.γ-Diphenyl-propan-β-phosphinsäure-dichlorid (s. o.) und Phenylhydrazin in äther. Lösung (M., FL., *B.* **34**, 1295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

B. Phosphinsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Alkohole bezw. Phenole und Phosphinsäuren sind.)

Phosphinsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. **Phosphinsäuren des Oxybenzols (Phenols)** $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

1-Methoxy-benzol-phosphinsäure-(4), Anisol-phosphinsäure-(4), 4-Methoxy-phenylphosphinsäure $C_7H_9O_4P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Zersetzung von 4-Methoxy-phenylphosphinsäure-dichlorid (S. 818) mit heißem Wasser (MICHAELIS, *A.* **293**,

251). — Krystalldrusen (aus Wasser). F: 158°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — $KC_7H_8O_4P + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $CuC_7H_7O_4P$. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_7H_7O_4P$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_7H_8O_4P)_2$. Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Pb(C_7H_8O_4P)_2$. Niederschlag. — $Fe_2(C_7H_7O_4P)_3 + 3H_2O$. Gelber amorpher Niederschlag. — $NiC_7H_7O_4P$. Gelblichgrüner pulveriger Niederschlag. — Phenylhydrazinsalz $2C_6H_8N_2 + C_7H_9O_4P$. Pulver.

4-Methoxy-phenylphosphinsäure-anhydrid, „Phosphinoanisol" $C_7H_7O_3P$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PO_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 2 g 4-Methoxy-phenylphosphinsäure mit 2,5 g 4-Methoxy-phenylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) und 20 ccm Benzol (M., *A.* **293**, 254). — Kolophoniumartige Masse. F: 52°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Petroläther. — Nimmt an feuchter Luft leicht Wasser auf unter Rückbildung der Säure.

1-Äthoxy-benzol-phosphinsäure-(4), Phenetol-phosphinsäure-(4), 4-Äthoxy-phenylphosphinsäure $C_8H_{11}O_4P = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf [4-Äthoxy-phenyl]-dichlorphosphin (S. 777) und Zersetzung des hierbei entstehenden Tetrachlorids $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PCl_4$ mit Wasser (M., *A.* **293**, 258). — Nadeln. F: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2C_8H_9O_4P$. Krystallinischer Niederschlag.

4-Methoxy-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_7H_7O_2Cl_2P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot POCl_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf 4-Methoxy-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid (M., *A.* **293**, 250). — Dickes Öl. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°. Kp_{12-15}: 173°.

4-Methoxy-phenylorthophosphinsäure-tetrachlorid $C_7H_7OCl_4P = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot PCl_4$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf [4-Methoxy-phenyl]-dichlorphosphin (S. 777) unter Kühlung (M., *A.* **293**, 250). — Krystallinische zerfließliche Masse. F: 35—40°.

2(?)-Nitro-1-methoxy-benzol-phosphinsäure-(4), 2(?)-Nitro-anisol-phosphinsäure-(4), 3(?)-Nitro-4-methoxy-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_6NP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt langsam Anisol-phosphinsäure-(4) in rauchende Salpetersäure ein und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad (M., *A.* **293**, 254). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in Wasser mit gelber Farbe. — $CuC_7H_6O_6NP$. Grünlichblauer pulveriger Niederschlag. — $Ba(C_7H_7O_6NP)_2 + 3H_2O$. Gelbe Krystalle. — $CoC_7H_6O_6NP + CoO$. Rotbraunes Pulver.

O·CH₃ / ·NO₂(?) / PO(OH)₂

2. Phosphinsäure des Benzylalkohols $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 428).

[α-Oxy-benzyl]-phosphinsäure $C_7H_9O_4P = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot PO(OH)_2$ s. Bd. VII, S. 233.

[α-Benzoyloxy-benzyl]-phosphinsäure $C_{14}H_{13}O_5P = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot PO(OH)_2$ s. Bd. IX, S. 148.

3. Phosphinsäure des α-Phenyl-äthylalkohols $C_8H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 475).

[α-Oxy-α-methyl-benzyl]-phosphinsäure $C_8H_{11}O_4P = C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot PO(OH)_2$ s. Bd. VII, S. 281.

4. Phosphinsäure des Dimethylphenylcarbinols $C_9H_{12}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 506).

1-[α-Oxy-isopropyl]-benzol-phosphinsäure-(4), 4-[α-Oxy-isopropyl]-phenylphosphinsäure $C_9H_{13}O_4P = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Bei der Oxydation von 4 g 4-Isopropyl-phenylphosphinsäure (S. 813) durch 2 g Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MICHAELIS, *A.* **294**, 51). — Flüssig. Löslich in Äther, Alkohol und Wasser, unlöslich in verd. Salzsäure. — Geht beim Erhitzen auf 105—120° unter Wasserabspaltung in 4-Isopropenyl-phenylphosphinsäure (S. 816) über.

5. Phosphinsäure des Dimethyl-p-tolyl-carbinols $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 544).

1-Methyl-4-[α-oxy-isopropyl]-benzol-phosphinsäure-(2 oder 3), 2 oder 5-Methyl-5 oder 2-[α-oxy-isopropyl]-phenylphosphinsäure $C_{10}H_{15}O_4P$, Formel I oder II. *B.* Bei der Oxydation von 2 oder 5-Methyl-5 oder 2-isopropyl-phenylphosphinsäure (S. 816) mit Kaliumpermanganat (MICHAELIS, *A.* **294**, 55). — Öl. — $Ag_2C_{10}H_{13}O_4P$.

I. CH₃ / ·PO(OH)₂ / C(CH₃)₂·OH II. CH₃ / ·PO(OH)₂ / C(CH₃)₂·OH

C. Phosphinsäuren der Oxo-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Phosphinsäuren sind.)

Phosphinsäuren der Monooxo-Verbindungen.

a) Phosphinsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-6}O$.

[Campheryliden-(3)]-methanphosphinsäure, [Campheryliden-(3)]-methylphosphinsäure $C_{11}H_{17}O_4P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht aus 3-Oxy-methylen-campher (Bd. VII, S. 591) neben α-Chlormethylen-campher (Bd. VII, S. 163) durch Einw. von Phosphortrichlorid und Eintragen des entstandenen Produkts in Wasser (CLAISEN, *A.* **281**, 363; MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1298). — Nädelchen (aus Benzol). F: 113—115° (CL.; M., FL.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Wasser, Alkohol und siedendem Benzol, fast gar nicht in Ligroin (CL.; M., FL.). Enthält lufttrocken $^1/_2$ Mol. Wasser, das bei 110° entweicht (M., FL.). Beständig beim Eindampfen mit konz. Salzsäure (M., FL.). — $NH_4C_{11}H_{16}O_4P$. Weiße Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., FL.). — $PbC_{11}H_{15}O_4P$. Weißes krystallinisches Pulver (M., FL.). — Anilinsalz $C_6H_7N + C_{11}H_{17}O_4P$. Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196° (M., FL.).

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\;\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\text{———}C:CH\cdot PO(OH)_2 \end{array}$$

Diäthylester $C_{15}H_{25}O_4P = C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot PO(O\cdot C_2H_5)_2}$. *B.* Aus [Campheryliden-(3)]-methylphosphinsäure-dichlorid (s. u.) und Natriumäthylat in ätherisch-alkoholischer Lösung (MICHAELIS, FLEMMING, *B.* **34**, 1299). — Dickliche Flüssigkeit. Kp_{20}: 195—205°. Wird von Wasser zersetzt.

Dichlorid $C_{11}H_{15}O_2Cl_2P = C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot POCl_2}$. *B.* Aus [Campheryliden-(3)]-methylphosphinsäure und 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid beim Erhitzen (M., FL., *B.* **34**, 1299). — Tafelförmige Krystalle. F: 51°. — Geht an feuchter Luft wieder in die Säure über.

Dianilid $C_{23}H_{27}O_2N_2P = C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot PO(NH\cdot C_6H_5)_2}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [Campheryliden-(3)]-methylphosphinsäure-dichlorid (s. o.) und 4 Mol.-Gew. Anilin in äther. Lösung (M., FL., *B.* **34**, 1299). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227—228°.

Di-p-toluidid $C_{25}H_{31}O_2N_2P = C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot PO(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)_2}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [Campheryliden-(3)]-methylphosphinsäure-dichlorid und 4 Mol.-Gew. p-Toluidin in äther. Lösung (M., FL., *B.* **34**, 1299). — F: 210°.

Di-p-phenetidid $C_{27}H_{35}O_4N_2P = C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot PO(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2}$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. [Campheryliden-(3)]-methylphosphinsäure-dichlorid und 4 Mol.-Gew. p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in äther. Lösung (M., FL., *B.* **34**, 1299). — Gelbe Nadeln. F: 137°.

b) Phosphinsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

Dichlor-phenacylphosphinsäure $C_8H_7O_4Cl_2P = C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot PO(OH)_2$ s. Bd. X, S. 662.

c) Phosphinsäure einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O$.

Benzophenon-phosphinsäure-(4?), 4(?)-Benzoyl-phenylphosphinsäure $C_{13}H_{11}O_4P = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Diphenylmethan-phosphinsäure-(4?) (S. 816) durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat (MICHAELIS, *A.* **315**, 46). — Weiße Blättchen. F: 204°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Benzophenon und Metaphosphorsäure. — Ammoniumsalz. Krystalle. — $Ag_2C_{13}H_9O_4P$. Weißer käsiger Niederschlag. — Bleisalz. Niederschlag.

Phenylhydrazon $C_{19}H_{17}O_3N_2P = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot PO(OH)_2$. *B.* Aus Benzophenon-phosphinsäure-(4?) (s. o.) und essigsaurem Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (M.,

A. **315**, 47). — Weiße Blättchen (aus heißem Wasser oder verd. Alkohol). F: 124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Wasser.

Oxim des Äthylesters $C_{17}H_{20}O_4NP = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz der Benzophenon-phosphinsäure-(4?) mit Äthyljodid im Einschlußrohr auf dem Wasserbad und behandelt den hierbei entstandenen Äthylester (gelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch) in alkoh. Lösung mit Hydroxylamin (M., *A.* **315**, 48). — Farblose Krystalle (aus heißem absolutem Alkohol).

D. Phosphinsäure einer Oxy-oxo-Verbindung.

[9-Oxy-10-oxo-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-phosphinsäure $C_{14}H_{11}O_5P$ = $\begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot PO(OH)_2 \end{matrix}$ s. Bd. VII, S. 804.

E. Phosphinsäuren der Carbonsäuren.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Phosphinsäuren sind.)

1. Phosphinsäuren der Monocarbonsäuren.

Phosphinsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Phosphinsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Benzol-carbonsäure-(1)-phosphinsäure-(2), Benzoesäure-phosphinsäure-(2), 2-Carboxy-phenylphosphinsäure $C_7H_7O_5P = (HO)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei $2^1/_2$ Monate langem Erwärmen (auf 50°) von o-Tolylphosphinsäure (S. 807), gelöst in Wasser und wenig Kali, mit allmählich zugesetztem Kaliumpermanganat (MICHAELIS, *A.* **293**, 299). — Krystalle. F: 172°. Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sublimierbar. — $Ag_3C_7H_4O_5P$. Niederschlag.

2-Chlorformyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_7H_4O_2Cl_3P = Cl_2OP \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Durch Erwärmen von 3,7 g 2-Carboxy-phenylphosphinsäure mit 11 g Phosphorpentachlorid (M., *A.* **293**, 301). — F: 54°.

Benzol-carbonsäure-(1)-phosphinsäure-(3), Benzoesäure-phosphinsäure-(3), 3-Carboxy-phenylphosphinsäure $C_7H_7O_5P = (HO)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Bei 10-tägigem Erwärmen (auf 50°) von m-Tolylphosphinsäure (S. 808), gelöst in Wasser und wenig Kali, mit allmählich zugesetzter Kaliumpermanganatlösung (M., *A.* **293**, 311). — Nädelchen (aus absol. Alkohol). F: 245—246°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. — $Ag_3C_7H_4O_5P$. Käsiger Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7H_4O_5P)_2$. Niederschlag.

3-Chlorformyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_7H_4O_2Cl_3P = Cl_2OP \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim gelinden Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3-Carboxy-phenylphosphinsäure mit 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (M., *A.* **293**, 312). — Krystallinisch. F: 61°. Siedet oberhalb 360°.

Benzol-carbonsäure-(1)-phosphinsäure-(4), Benzoesäure-phosphinsäure-(4), 4-Carboxy-phenylphosphinsäure $C_7H_7O_5P = (HO)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Die Lösung von 10 g p-Tolylphosphinsäure (S. 809) in 1 l Wasser wird bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Kalilauge versetzt, dann auf 50° erwärmt und allmählich die Lösung von 18,4 g Kaliumpermanganat hinzugegeben; nach 6—8 Tagen wird die Lösung filtriert, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne eingedampft; man entfernt alle Salzsäure durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser und zieht dann die Säure aus dem Rückstand durch absol. Alkohol aus (MICHAELIS, PANECK, *B.* **14**, 405; MICHAELIS, *A.* **293**, 277). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser), Tafeln (aus Salzsäure). Sehr beständig; schmilzt oberhalb 300° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur zum Teil in Benzoesäure und Metaphosphorsäure (M., P.).

Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Salzsäure (M., P.). — Wird von wäßrigem Brom bei 130° nicht angegriffen (M., P.). — $KC_7H_6O_5P + C_7H_7O_5P$. Säulen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M., P.). — $KC_7H_6O_5P + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (M., P.). — $Cu_3(C_7H_4O_5P)_2 + 1^1/_2H_2O$. Hellblauer krystallinischer Niederschlag (M.). — $Ag_3C_7H_4O_5P$. Weißer amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure (M., P.). — $Ca(C_7H_6O_5P)_2$. Krystallinischer Niederschlag (M.). — $Ba(C_7H_6O_5P)_2$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (M.).

4-Carbäthoxy-phenylphosphinsäure $C_9H_{11}O_5P = (HO)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem (nicht rein isolierten) neutralen Ester aus der 4-Carboxy-phenylphosphinsäure und absol. Alkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (Michaelis, *A.* **293**, 279). — Nadeln. F: 78°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_9H_{10}O_5P$. Silberglänzende Flitter.

4-Aminoformyl-phenylphosphinsäure $C_7H_8O_4NP = (HO)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine Lösung von 4-Chlorformyl-phenylphosphinsäure-dichlorid in Benzol und Kochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (M., *A.* **293**, 280). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. — $Ag_2C_7H_6O_4NP$. Pulveriger Niederschlag.

4-Carbomethoxy-phenylphosphinsäure-dimethylester $C_{10}H_{13}O_5P = (CH_3 \cdot O)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 4-Carboxy-phenylphosphinsäure mit Methyljodid (Michaelis, Panek, *B.* **14**, 408). — Dicke, nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit.

4-Chlorformyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_7H_4O_2Cl_3P = Cl_2OP \cdot C_6H_4 \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Carboxy-phenylphosphinsäure mit 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (M., P., *B.* **14**, 408). — Krystallmasse. F: 83°; Kp: 315°. — Wird von kaltem Wasser kaum angegriffen; zerfällt mit heißem leicht in Salzsäure und 4-Carboxy-phenylphosphinsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 200° in 4-Chlorbenzoylchlorid (Bd. IX, S. 341), Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid.

4-Anilinoformyl-phenylphosphinsäure-dianilid $C_{25}H_{22}O_2N_3P = (C_6H_5 \cdot NH)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Chlorformyl-phenylphosphinsäure-dichlorid mit 6 Mol.-Gew. Anilin (Michaelis, *A.* **293**, 281). — Krystalle (aus Alkohol). F: 242°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Chloroform, Äther und Benzol.

2-Chlor-benzol-carbonsäure-(1)-phosphinsäure-(4), 2-Chlor-benzoesäure-phosphinsäure-(4), 3-Chlor-4-carboxy-phenylphosphinsäure $C_7H_6O_5ClP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen einer alkal. Lösung von 3-Chlor-4-methyl-phenylphosphinsäure (S. 811) mit Kaliumpermanganat auf 50—60° (Melchiker, *B.* **31**, 2918). — Blättchen. F: 254°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_5ClP)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

CO_2H · Cl · $PO(OH)_2$

2. Phosphinsäuren der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. ***Phosphinsäuren der 3-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 475).

m-Toluylsäure-phosphinsäure-(5?)[1]**, 5(?)-Methyl-3(?)-carboxy-phenylphosphinsäure** $C_8H_9O_5P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 3.5-(?)-Dimethyl-phenylphosphinsäure (S. 813) durch alkal. Kaliumpermanganatlösung (Weller, *B.* **20**, 1725). — F: 220° (W., *B.* **20**, 1725). Gibt beim Erhitzen mit Kupfersulfatlösung keinen krystallinischen Niederschlag (W., *B.* **20**, 1725). — $Ag_3C_8H_6O_5P$. Amorpher Niederschlag (W., *B.* **21**, 1493).

CO_2H · (?)$(HO)_2OP$ · CH_3

5(?)-Methyl-3(?)-chlorformyl-phenylphosphinsäure-dichlorid $C_8H_6O_2Cl_3P = Cl_2OP \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 5(?)-Methyl-3(?)-carboxy-phenylphosphinsäure mit 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (W., *B.* **21**, 1493). — Dickflüssig. Kp_{147}: 249°.

m-Toluylsäure-phosphinsäure-(4 oder 6)[1]**, 2 oder 4-Methyl-4 oder 2-carboxy-phenylphosphinsäure** $C_8H_9O_5P$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dimethyl-phenylphosphinsäure (S. 812) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf 50—60° (W., *B.* **20**, 1723). — Prismen (aus Wasser). F: 262° (W., *B.* **20**, 1724). Schwer löslich in Äther, mäßig in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (W., *B.* **20**, 1724). — Zerfällt beim Erhitzen in m-Toluylsäure und Metaphosphorsäure (W., *B.* **20**, 1724).

I. CO_2H · CH_3 · $PO(OH)_2$ II. CO_2H · $(HO)_2OP$ · CH_3

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

Gibt beim Erhitzen mit Kupfersulfatlösung einen krystallinischen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst (W., *B.* **20**, 1725). — $Ag_3C_8H_6O_5P$. Amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Salpetersäure und Ammoniak (W., *B.* **21**, 1493). — $PbC_8H_7O_5P + H_2O$. Nadeln (aus heißer verdünnter Essigsäure) (W., *B.* **21**, 1493).

2 oder 4 - Methyl - 4 oder 2 - chlorformyl - phenylphosphinsäure - dichlorid $C_8H_6O_2Cl_3P = Cl_2OP \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. der 2 oder 4-Methyl-4 oder 2-carboxy-phenylphosphinsäure mit 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (W., *B.* **20**, 1724). — Dickflüssig. Kp: 310°.

2. ***Phosphinsäure der 4-Methyl-benzoesäure*** $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

p-Toluylsäure-phosphinsäure-(2 oder 3)[1], **5 oder 2-Methyl-2 oder 5-carboxy-phenylphosphinsäure** $C_8H_9O_5P$, Formel I oder II. *B.* Beim Behandeln von 2.5-Dimethyl-phenylphosphinsäure (S. 813) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (WELLER, *B.* **21**, 1496). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). F: 278°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter teilweiser Verkohlung in p-Toluylsäure und Metaphosphorsäure.

I. CO_2H, $PO(OH)_2$, CH_3 II. CO_2H, $PO(OH)_2$, CH_3

5 oder 2 - Methyl - 2 oder 5 - chlorformyl - phenylphosphinsäure - dichlorid $C_8H_6O_2Cl_3P = Cl_2OP \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot COCl$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 5 oder 2-Methyl-2 oder 5-carboxy-phenylphosphinsäure und 3 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid (W., *B.* **21**, 1496). — Krystalle. F: 62°.

3. Phosphinsäuren der Monocarbonsäuren $C_9H_{10}O_2$.

1. ***Phosphinsäure der 2.4-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

asymm.-m-Xylylsäure-phosphinsäure-(5)[2], **2.4-Dimethyl-5-carboxy-phenylphosphinsäure** $C_9H_{11}O_5P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in eine auf 65° gehaltene Lösung von 1 Mol.-Gew. 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure (S. 814) in überschüssiger verdünnter Kalilauge (MICHAELIS, *A.* **294**, 22). — F: 258°. Unlöslich in Äther, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen in Metaphosphorsäure und 2.4-Dimethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 531). — $Ag_2C_9H_9O_5P$.

CO_2H, CH_3, $(HO)_2OP$, CH_3

2. ***Phosphinsäure der 3.5-Dimethyl-benzoesäure*** $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 536).

symm.-m-Xylylsäure-phosphinsäure-(2 oder 4)[3], **2.4- oder 2.6-Dimethyl-6 oder 4-carboxy-phenylphosphinsäure** $C_9H_{11}O_5P$, Formel III oder IV. *B.* Bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure (S. 815) durch eine alkal. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat (MICHAELIS, *A.* **294**, 43). — Amorphes Pulver. Schmilzt bei 245° unter Braunfärbung. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt beim Erhitzen in Metaphosphorsäure und symm. m-Xylylsäure. — $Ag_3C_9H_8O_5P$. Niederschlag.

III. CO_2H, $PO(OH)_2$, CH_3, CH_3 IV. CO_2H, CH_3, CH_3, $PO(OH)_2$

2. Phosphinsäuren der Dicarbonsäuren.

Phosphinsäuren der Dicarbonsäuren $C_9H_8O_4$.

1. ***Phosphinsäure der Methylterephthalsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 863).

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[2]) Bezifferung der vom Namen „asymm. m-Xylylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

[3]) Bezifferung der vom Namen „symm. m-Xylylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

2-Methyl-terephthalsäure-phosphinsäure-(5), 4-Methyl-2.5-dicarboxy-phenylphosphinsäure $C_9H_9O_7P$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2.4.5-Trimethyl-phenylphosphinsäure (S. 814) mit 4 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **294**, 24). — Gelbes zerfließliches Pulver. F: 185—190°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $Ag_4C_9H_5O_7P$. Niederschlag.

CO_2H · CH_3 · $(HO)_2OP$ · CO_2H

2. ***Phosphinsäure der 5-Methyl-isophthalsäure*** $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 864).

5-Methyl-isophthalsäure-phosphinsäure-(2 oder 4), 4 oder 2-Methyl-2.6- oder -4.6-dicarboxy-phenylphosphinsäure $C_9H_9O_7P$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinsäure (S. 815) mit 4 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **294**, 44). — Amorphe, sehr zerfließliche Masse. Schmilzt gegen 255°. — Zerfällt in der Hitze in Metaphosphorsäure und 5-Methyl-isophthalsäure. — $Ag_4C_9H_5O_7P$. Pulveriger Niederschlag.

I. CO_2H · $PO(OH)_2$ · CH_3 · CO_2H II. CO_2H · CH_3 · CO_2H · $PO(OH)_2$

F. Phosphinsäuren der Amine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Phosphinsäuren sind.)

Phosphinsäuren der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Phosphinsäuren des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

1-Amino-benzol-phosphinsäure-(3), Anilin-phosphinsäure-(3), 3-Amino-phenylphosphinsäure $C_6H_8O_3NP = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. NIJK, *R.* **41** [1922], 467. — *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-phenylphosphinsäure (S. 806) mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (MICHAELIS, BENZINGER, *A.* **188**, 282). — Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,43 Tle. und bei 100° 0,52 Tle. Säure. Leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Alkohol und Äther. — Färbt sich bei 280° blaugrün und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk in Phosphorsäure und Anilin. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalk dunkelrot. Die Lösungen der Salze der Alkalien und Erden färben sich an der Luft rot. — $Na_2C_6H_6O_3NP + 3H_2O$. Prismen. — $CuC_6H_6O_3NP$. Grüner Niederschlag. — $Ag_2C_6H_6O_3NP$ (bei 100°). Weißgelber Niederschlag; leicht löslich in Ammoniak und in Salpetersäure. — $PbC_6H_6O_3NP$. Weißer Niederschlag.

Verbindung $C_6H_6O_6N_3P = (HO)_2OP \cdot C_6H_4 \cdot N_3O_3$. *B.* Man leitet salpetrige Säure in eine zum Sieden erhitzte Lösung von 3-Amino-phenylphosphinsäure in Salpetersäure (MICHAELIS, BENZINGER, *A.* **188**, 288). — Prismen mit $3H_2O$. Verliert $2H_2O$ bei 130°, das dritte erst unter Zersetzung der Verbindung. Schmilzt bei 188° und explodiert heftig bei wenig höherer Temperatur. 100 Teile Wasser lösen bei 18° 57,82 Tle. und bei 80° 59,03 Tle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Äther. — Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. — $Na_2C_6H_4O_6N_3P + 2H_2O$ (über H_2SO_4). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $K_2C_6H_4O_6N_3P + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ag_2C_6H_4O_6N_3P$. Roter amorpher Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser. — $BaC_6H_4O_6N_3P + 3H_2O$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). — $PbC_6H_4O_6N_3P$. Gelber pulveriger Niederschlag.

6-Chlor-1-amino-benzol-phosphinsäure-(3), 6-Chlor-anilin-phosphinsäure-(3), 4-Chlor-3-amino-phenylphosphinsäure $C_6H_7O_3NClP$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NIJK, *R.* **41** [1922], 471. — *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-3-nitro-phenylphosphinsäure (S. 807) mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **293**, 233). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $Ag_2C_6H_5O_3NClP$. Unlöslich in Wasser. — $BaC_6H_5O_3NClP + 1^1/_2H_2O$. Dünne Blättchen.

NH_2 · Cl · $PO(OH)_2$

1-Dimethylamino-benzol-phosphinsäure-(4), N.N-Dimethyl-anilin-phosphinsäure-(4), 4-Dimethylamino-phenylphosphinsäure $C_8H_{12}O_3NP = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PO(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation von 4-dimethylamino-phenylphosphinigsaurem Natrium

(S. 802) mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid in siedender alkoholischer Lösung (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 19). — Krystalle (aus Alkohol). F: 133°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. Phosphinsäuren der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Phosphinsäuren des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)*** $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 772).

2-Amino-toluol-phosphinsäure-(4), 3-Amino-4-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_{10}O_3NP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-methyl-phenylphosphinsäure (S. 811) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **293**, 274). — Nadeln (aus Alkohol von 30%). Zersetzt sich gegen 290°. Fast unlöslich in absol. Alkohol. — $Ag_2C_7H_8O_3NP$. Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $PbC_7H_8O_3NP$. Amorphes gelbes Pulver.

CH_3 · NH_2 · $PO(OH)_2$

Diäthylester $C_{11}H_{18}O_3NP = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot PO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 3-Amino-4-methyl-phenylphosphinsäure mit Äthyljodid unter Rückfluß (M., *A.* **293**, 275). — Gelbe, senfölartig riechende Flüssigkeit.

2. ***Phosphinsäure des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)*** $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 880).

4-Amino-toluol-phosphinsäure-(2), 5-Amino-2-methyl-phenylphosphinsäure $C_7H_{10}O_3NP$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-methyl-phenylphosphinsäure (S. 808) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **293**, 298). — Nadeln. Erweicht bei 280—300° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. — $BaC_7H_8O_3NP$. Rotbraunes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

CH_3 · $PO(OH)_2$ · NH_2

5. C-Phosphor-Verbindungen, deren funktionelle Gruppe mehr als 1 Phosphoratom enthält.

Tetraphenyldiphosphin $C_{24}H_{20}P_2 = (C_6H_5)_2P \cdot P(C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Diphenylchlorphosphin (S. 763) mit Diphenylphosphin (S. 758) (DÖRKEN, *B.* **21**, 1509). Beim länger andauernden Erhitzen von Phosphobenzol (s. u.) über den Schmelzpunkt (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 813; D.). — F: 67°; siedet gegen 400° (D.). — Wird durch Quecksilberoxyd und auch sehr leicht durch Salpetersäure zu Diphenylphosphinigsäure oxydiert (D.).

Phosphobenzol $C_{12}H_{10}P_2 = C_6H_5 \cdot P:P \cdot C_6H_5$. *B.* Man übergießt Phenylphosphin (S. 757) tropfenweise mit Phenyldichlorphosphin (S. 763), wobei durch das Gefäß fortwährend Wasserstoff geleitet wird; zuletzt erwärmt man ganz gelinde und wäscht mit Wasser und dann mit alkoholfreiem Äther (KÖHLER, MICHAELIS, *B.* **10**, 812). — Schwachgelbes Pulver. F: 149—150°; unlöslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, leicht löslich in heißem Benzol (K., M.). — Zerfällt bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt in Phosphor und Tetraphenyldiphosphin (K., M.; DÖRKEN, *B.* **21**, 1510). Oxydiert sich an der Luft (K., M.). Verdünnte Salpetersäure oxydiert heftig zu Phenylphosphinigsäure (S. 791), konz. Salpetersäure zu Phenylphosphinsäure (S. 803) (K., M.). Chlor wirkt unter Feuererscheinung ein; mit durch CO_2 verdünntem Chlor wird Phenyldichlorphosphin erhalten (K., M.). Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure werden Phenylphosphin und Phenylphosphinigsäure gebildet (K., M.).

Verbindung $C_6H_6OP_2$ (?) $= C_6H_5 \cdot P:P \cdot OH$ (?) („Diphosphobenzol"). *B.* Beim Durchleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch Phenyldichlorphosphin; das Produkt wird mit Alkohol zerrieben und gewaschen (MICHAELIS, *B.* **8**, 499). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff. — Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Wird von warmer Salpetersäure zu Phenylphosphinsäure und Phosphorsäure oxydiert.

Möglicherweise war diese Verbindung identisch mit der Verbindung $C_{12}H_{11}O_2P_5$ auf S. 825. Vgl. MICHAELIS, GÖTTER, *B.* **11**, 887, Anm. 2.

Verbindung $C_6H_6P_4 = C_6H_5 \cdot P_4H$. *B.* Bei der langsamen Zersetzung von Phenyldichlorphosphin (S. 763) an feuchter Luft (GÖTTER, MICHAELIS, *B.* **11**, 886). Entsteht neben der Verbindung $C_6H_5 \cdot P_4 \cdot O \cdot PH(:O) \cdot C_6H_5$ (?), Phenylphosphinsäure, Diphenylphosphinig-

säure und wenig Phenylphosphinigsäure, wenn man zu 1 Mol.-Gew. auf 100° erhitztem Phenyldichlorphosphin langsam 1 Mol.-Gew. Wasser tropfen läßt, sodann erst auf 200° und darauf auf 260° erhitzt; nach dem Erkalten entzieht man dem Reaktionsprodukt durch Wasser Phenylphosphinsäure und wenig Phenylphosphinigsäure und durch Alkohol Diphenylphosphinigsäure; den Rückstand löst man in Schwefelkohlenstoff; beim Stehen der Lösung scheidet sich die Verbindung $C_6H_5 \cdot P_4H$ aus, während die Verbindung $C_6H_5 \cdot P_4 \cdot O \cdot PH(:O) \cdot C_6H_5$ (?) in Lösung bleibt (G., M.). Entsteht neben den gleichen Produkten bei der Einw. von Phenylphosphinigsäure auf Phenyldichlorphosphin (G., M.). — Dunkelgelbes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und kaltem Schwefelkohlenstoff. — Entzündet sich beim Erwärmen an der Luft. Verbrennt im Chlorgase. Mit Kohlensäure verdünntes Chlor bildet neben Chlorwasserstoff Phosphortrichlorid und Phenyldichlorphosphin bezw. Phosphorpentachlorid und Phenylorthophosphinsäuretetrachlorid. Löst sich leicht in warmer Salpetersäure, dabei Phenylphosphinsäure und Phosphorsäure bildend.

Verbindung $C_{12}H_{11}O_2P_5 = C_6H_5 \cdot P_4 \cdot O \cdot PH(:O) \cdot C_6H_5$ (?). *B.* s. im Artikel der Verbindung $C_6H_5 \cdot P_4H$ (S. 824). — Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, äußerst leicht löslich in Schwefelkohlenstoff (G., M., *B.* **11**, 887). — Entzündet sich in reinem Chlor unter Abscheidung von Kohle; in verdünntem Chlor entstehen Phosphortrichlorid, Chlorwasserstoff und Phenylphosphinsäure-dichlorid (S. 804). Salpetersäure erzeugt Phenylphosphinsäure (S. 803) und Phosphorsäure.

Vgl. auch die Verbindung $C_6H_6OP_2$ (?) auf S. 824.

6. C-Phosphor-Verbindungen, deren funktionelle Gruppe Phosphor und Stickstoff enthält.

Verbindung $C_{19}H_{18}NP = (C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)P \cdot NH \cdot C_6H_5$ („Phenyl-p-tolyl-phosphinigsäure-anilid"). *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenyl-p-tolyl-chlorphosphin mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Benzol (MICHAELIS, *A.* **315**, 61). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124°. Löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in heißem und kaltem Wasser.

Verbindung $C_{20}H_{20}NP = (C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)P \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ („Phenyl-p-tolyl-phosphinigsäure-p-toluid"). *B.* Analog der der vorangehenden Verbindung (M., *A.* **315**, 62). — Nadeln. F: 142°.

P.P-Bis-[thiocarbonyl-amino]-phenylphosphin (?) $C_8H_5N_2S_2P = C_6H_5 \cdot P(N:CS)_2$ (?) s. S. 763.

P.P-Bis-[thiocarbonyl-amino]-p-tolylphosphin (?) $C_9H_7N_2S_2P = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot P(N:CS)_2$ (?) s. S. 769.

Phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{12}H_{11}N_2P = C_6H_5 \cdot P:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 793.

4-Äthyl-phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{14}H_{15}N_2P = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot P:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 797.

2.4.6-Trimethyl-phenylphosphinigsäure-phenylhydrazon $C_{15}H_{17}N_2P = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot P:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ s. S. 799.

XXV. C-Arsen-Verbindungen.

Literatur: H. SCHMIDT, Die aromatischen Arsenverbindungen [Berlin 1912]. — NIERENSTEIN, Organische Arsenverbindungen und ihre chemotherapeutische Bedeutung; AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. XIX [Stuttgart 1913], S. 47. — BERTHEIM, Handbuch der organischen Arsenverbindungen (Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. IV [Stuttgart 1913]). — RAIZISS-GAVRON, Organic Arsenical Compounds [New York 1923].

1. Arsine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot AsH_2$.)

A. Arsinoderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Monoarsine $C_nH_{2n-5}As$.

1. **Arsinobenzol, Phenylarsin** $C_6H_7As = C_6H_5 \cdot AsH_2$. *B.* Durch Zutropfen von Salzsäure zu einem unter Wasser und Äther befindlichen Gemisch von phenylarsinsaurem Calcium (S. 868) und amalgamiertem Zinkstaub (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3598). — Stark lichtbrechendes Öl. Kp: 148°, Kp_{70}: 93° (P., D.); Kp_{33}: 77° (D., *Am.* **33**, 149). Leicht löslich in Alkohol und Äther; riecht phenylisonitrilartig, in stark verdünntem Zustand angenehm nach Hyacinthen (P., D.). — Zersetzt sich oberhalb 240° unter Bildung von Triphenylarsin (S. 828), Arsen und Wasserstoff (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 117). Oxydiert sich an der Luft zu Phenylarsenoxyd (S. 858), Phenylarsinsäure (S. 868) und Arsenobenzol $C_6H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$ (S. 887) (D.). Mit konz. Salpetersäure entsteht Phenylarsinsäure, Arsenobenzol, Nitrobenzol und Arsensäure (D.).

Dimethylphenylarsin $C_8H_{11}As = C_6H_5 \cdot As(CH_3)_2$. *B.* Aus Phenylarsendichlorid (S. 830) und Dimethylzink (Bd. IV, S. 671) (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 205). — Lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 200° (M., L.). Riecht scharf widerlich (M., L.). Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Benzol. — Verbindet sich direkt mit Methyljodid zu Trimethylphenylarsoniumjodid (M., L.). Wird durch Einw. von Benzalchlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser in Dimethyl-phenyl-[α-oxy-benzyl]-arsoniumchlorid (S. 829) übergeführt (HOLLE, *B.* **25**, 1521).

Trimethylphenylarsoniumhydroxyd $C_9H_{15}OAs = C_6H_5 \cdot As(CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Phenylarsin und überschüssigem Methyljodid bei 120° (DEHN, *Am.* **33**, 152). Das Jodid entsteht ferner aus Dimethylphenylarsin und Methyljodid (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 205). — Salze. Jodid $C_9H_{14}As \cdot I$. Nadeln (aus schwach alkalisch-alkoholischer Lösung). F: 244°; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (M., L.). — Chloroplatinat $2C_9H_{14}As \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber käsiger Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in roten Lamellen. F: 219° (Zers.); ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (M., L.).

Diäthylphenylarsin $C_{10}H_{15}As = C_6H_5 \cdot As(C_2H_5)_2$. *B.* Aus Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) und mit Äther oder Benzol verdünntem Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830); man destilliert den Äther ab und übersättigt den Rückstand mit Kalilauge (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 212). Aus Arsenobenzol $C_6H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$ (S. 887) und Diäthylquecksilber (Bd. IV, S. 679) (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* **15**, 1953). — Schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit; Kp: 240°; stark lichtbrechend (LA C., M.). — Löst sich nicht in konz. Salzsäure, absorbiert jedoch begierig Chlor unter Bildung von Diäthylphenylarsindichlorid $(C_2H_5)_2(C_6H_5)AsCl_2$ (S. 845) (LA C., M.). Gibt beim Erwärmen mit Chloressigsäure Carboxymethyl-diäthyl-phenylarsoniumchlorid $C_6H_5 \cdot AsCl(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 830) (M., *A.* **320**, 297).

Diäthylphenylarsindichlorid $C_{10}H_{15}Cl_2As = C_6H_5 \cdot As(C_2H_5)_2Cl_2$ s. S. 845.

Methyldiäthylphenylarsoniumjodid $C_{11}H_{18}IAs = C_6H_5 \cdot As(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Durch Vereinigung von Diäthylphenylarsin mit Methyljodid in der Kälte (MICHAELIS, *A.* **320**, 296). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 122°[1].

Triäthylphenylarsoniumhydroxyd $C_{12}H_{21}OAs = C_6H_5 \cdot As(C_2H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Phenylarsin mit überschüssigem Äthyljodid auf 120° in einer Kohlendioxydatmosphäre (DEHN, *Am.* **33**, 128, 151). Das Jodid entsteht ferner beim Erhitzen von Diäthylphenylarsin mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 212). Die freie Base entsteht durch Erhitzen des Jodids mit Silberoxyd und Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° (LA C., M.). — Sirup. Stark alkalisch, zieht kräftig Kohlendioxyd aus der Luft an (LA C., M.). — Salze. Chlorid. Sirup (LA C., M.). — Jodid $C_{12}H_{20}As \cdot I$. Prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmeckt intensiv bitter; F: 112—113°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; zerfällt beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom in Diäthylphenylarsin und Äthyljodid (LA C., M.). — Jodidchlorid $C_{12}H_{20}As \cdot ICl_2$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Triäthylphenylarsoniumjodid (M., *A.* **320**, 296). Dunkelgelbe Krystalle. F: 79°. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{20}As \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystallblättchen (LA C., M.).

Triisoamylphenylarsoniumjodid $C_{21}H_{38}IAs = C_6H_5 \cdot As(C_5H_{11})_3I$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Phenylarsin mit überschüssigem Isoamyljodid auf 140—150° in einer Kohlendioxydatmosphäre (DEHN, *Am.* **33**, 128, 152). — Krystalle. F: 163°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und kaltem Wasser.

Diphenylarsin $C_{12}H_{11}As = (C_6H_5)_2AsH$. *B.* Man läßt Salzsäure zu einem unter Äther befindlichen Gemisch von Diphenylarsinigsäure $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$ (S. 859) und amalgamiertem Zinkstaub unter kräftigem Schütteln tropfen (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 45). — Farbloses Öl. Kp_{25}: 174° (D., WILCOX), Kp_{20}: 163° (STEINKOPF, Privatmitteilung). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (D., WILCOX). — Zersetzt sich bei 3-stdg. Erhitzen in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 295° unter Bildung von Triphenylarsin (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 119). Wird an der Luft fast augenblicklich zu Diphenylarsinigsäure und Bis-[diphenylarsen]-oxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ (S. 845) oxydiert; bei Einw. von Luft auf eine äther. Lösung des Diphenylarsins entsteht fast nur Diphenylarsinigsäure (D., WILCOX). — Reizt in konz. Form die Schleimhäute (D., WILCOX).

Methyldiphenylarsin $C_{13}H_{13}As = (C_6H_5)_2As \cdot CH_3$. *B.* Man vermischt die benzolischen Lösungen von Dimethylzink (Bd. IV, S. 671) und Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (S. 845) in einer Kohlendioxydatmosphäre allmählich unter Kühlung (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 199). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 306°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Verbindet sich lebhaft mit Methyljodid, aber nicht mit Isobutyljodid.

Dimethyldiphenylarsoniumhydroxyd $C_{14}H_{17}OAs = (C_6H_5)_2As(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methyldiphenylarsin und Methyljodid (M., L., *A.* **207**, 204). — Salze. Jodid $C_{14}H_{16}As \cdot I$. Spießige Krystalle (aus schwach alkal. Lösung). F: 190°[2]. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Methyldiphenylarsin und Methyljodid. — Chloroplatinat $2C_{14}H_{16}As \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 219° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem.

Äthyldiphenylarsin $C_{14}H_{15}As = (C_6H_5)_2As \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (S. 845) und Diäthylzink in Gegenwart von viel Benzol (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 235). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedet im Kohlendioxydstrome bei 320° (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 196). — Verbindet sich nicht mit Säuren; gibt mit Chlor Äthyldiphenylarsindichlorid (S. 846) (LA C., M.).

Äthyldiphenylarsindichlorid $C_{14}H_{15}Cl_2As = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)Cl_2$ s. S. 846.

Methyläthyldiphenylarsoniumhydroxyd $C_{15}H_{19}OAs = (C_6H_5)_2As(CH_3)(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthyldiphenylarsin und Methyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbad (M., L., *A.* **207**, 196). Das Jodid entsteht auch aus Methyldiphenylarsin und Äthyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbad (M., L., *A.* **207**, 200). Die freie Base entsteht durch Erhitzen des Jodids mit feuchtem Silberoxyd (M., L.). — Sirup. Ist stark alkalisch und zieht an der Luft begierig Kohlendioxyd an. Schmeckt sehr bitter. — Salze. Jodid $C_{15}H_{18}As \cdot I$. Blätter (aus schwach alkalischer, alkoholischer Lösung). Rhombisch (WULFF, *A.* **207**, 201). F: 170°. 1 Tl. löst sich in 91 Tln. Wasser bei 15°, in 78,9 Tln. bei 19°, in 1,3 Tln. bei 100°;

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] geben BURROWS, TURNER, *Soc.* **117**, 1380; **119**, 436 den Schmelzpunkt 75—77° an.

[2]) Über abweichende Schmelzpunktsangaben nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] vgl. STEINKOPF, SMIE, *B.* **59**, 1459 Anm.

unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen im Kohlendioxydstrome in Methyldiphenylarsin und Äthyljodid. — Pikrat $C_{15}H_{18}As \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. 1 Tl. löst sich in 1327 Tln. Wasser bei 18°; leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{15}H_{18}As \cdot Cl + PtCl_4$. Flockiger kanariengelber Niederschlag. Gelbrote bis rote Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. 1 Tl. löst sich bei 15° in 3052 Tln. Wasser; unlöslich in Alkohol.

Diäthyldiphenylarsoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}OAs = (C_6H_5)_2As(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthyldiphenylarsin und Äthyljodid im geschlossenen Rohr bei 100° (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 236). — Salze. Jodid $C_{16}H_{20}As \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 184°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{20}As \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Triphenylarsin $C_{18}H_{15}As = (C_6H_5)_3As$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Arsentrichlorid in äther. Lösung (MICHAELIS, REESE, *B.* **15**, 2876). Man trägt in die äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid $^1/_4$ Mol.-Gew. Arsentrioxyd As_2O_3 ein, kocht 3 Stdn., destilliert den Äther ab, versetzt mit Wasser, macht essigsauer, bläst gebildetes Diphenyl mit Wasserdampf ab, schüttelt den Destillationsrückstand mit Äther aus, trocknet die äther. Lösung mit Natriumsulfat und dunstet sie dann ein (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **41**, 2768). Aus Phenylmagnesiumbromid und Arsentrichlorid in Äther (PFEIFFER, PIETSCH, *B.* **37**, 4621). Man gibt fein gepulvertes Arsendijodid As_2I_4 zu Phenylmagnesiumbromid in Äther und zersetzt das sich abscheidende Öl mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure (HEWITT, WINMILL, *Soc.* **91**, 963). Durch Erhitzen von Phenylarsenoxyd $C_6H_5 \cdot AsO$ (S. 858) (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 201, 239). Durch längeres Erhitzen von Diphenylarsin (S. 827) im Kohlendioxydstrom auf 295° (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 119). Entsteht in kleiner Menge bei der Darstellung von Diphenylarsenchlorid aus Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ und Diphenylquecksilber (LA C., M.). Durch 8-stdg. Erhitzen von Triphenylstibin (S. 891) mit Arsen auf 350°, neben Antimon (KRAFFT, NEUMANN, *B.* **34**, 569). — *Darst.* Durch Eintragen von 50 g Natrium in ein Gemisch von 104 g Chlorbenzol, 54 g Arsentrichlorid und dem 4-fachen Volumen Äther unter Kühlung (PHILIPS, *B.* **19**, 1031; vgl. M., LOESNER, *B.* **27**, 264). Durch Einw. von 80 g Natriummetall auf eine durch Kältemischung gut abgekühlte Lösung von 55 g Arsentrichlorid und 140 g Brombenzol in 400 ccm wasserfreiem Äther (M., *A.* **321**, 160). — Tafeln (aus Benzol oder Äther + Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). Triklin (ARZRUNI, *A.* **233**, 48). F: 57° (PF., PIE.), 58—59° (LA C., M.), 60° (H., W.), 60,5° (SA., KA.). Siedet im Kohlendioxydstrom unzersetzt oberhalb 360° (LA C., M.). D: 1,306 (PH.). Äußerst löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser; unlöslich in Salzsäure (LA C., M.). — Verbindet sich in Kohlenstofftetrachloridlösung mit Chlor zu Triphenylarsindichlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$ (S. 846) und mit Brom zu Triphenylarsindibromid (LA C., M.; M., *A.* **321**, 162). Gibt mit Schwefel erhitzt Triphenylarsinsulfid $(C_6H_5)_3AsS$ (S. 847) (LA C., M.; vgl. STEINKOPF, SCHEREN, *B.* **54** [1921], 2810 Anm.). Wird durch konz. Schwefelsäure bei Wasserbadwärme zu Triphenylarsinoxyd-hydrat $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ (S. 846) oxydiert; beim Erhitzen bis zum Sieden der Schwefelsäure entsteht eine Trisulfonsäure des Triphenylarsinoxyds (S. 857) (M., *A.* **321**, 186). Geht durch Erhitzen mit Phosphor in Triphenylphosphin (S. 759) und Arsen über (KR., N.). Gibt, mit überschüssigem Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 250° erhitzt, Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) (M., R.). Vereinigt sich mit überschüssigem Methyljodid zu Methyltriphenylarsoniumjodid (S. 829), analog entsteht mit Äthyljodid das Äthyltriphenylarsoniumjodid (S. 829) (M., *A.* **321**, 166, 170). Gibt beim Erwärmen mit Chloraceton auf 120° Triphenylacetonylarsoniumchlorid (S. 829) (M., *A.* **321**, 176). Liefert beim Erwärmen mit Chloressigsäure Carboxymethyl-triphenyl-arsoniumchlorid (S. 830) (M., *A.* **321**, 174). — $C_{18}H_{15}As + HgCl_2$. *B.* Fällt als krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Triphenylarsin in verd. Alkohol mit einer wäßr. Quecksilberchloridlösung versetzt wird (LA C., M., *A.* **201**, 241). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem absolutem Alkohol. Wäßrige Kalilauge wirkt nur beim Kochen ein und liefert Quecksilber und Triphenylarsinoxyd-hydrat $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ (S. 846). Alkoholisches Kali spaltet in der Kälte in Quecksilberoxyd und Triphenylarsin. Schwefelwasserstoff erzeugt Quecksilbersulfid, Salzsäure und Triphenylarsin. — $2\,C_{18}H_{15}As + 2\,HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 285°; sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Chloroform; sehr schwer löslich in alkoh. Salzsäure (M., *A.* **321**, 161).

Triphenylarsinoxyd $C_{18}H_{15}OAs = (C_6H_5)_3AsO$, sein Hydrat und dessen Salze s. S. 846.

Triphenylarsinsulfid $C_{18}H_{15}SAs = (C_6H_5)_3AsS$ s. S. 847.

Methyltriphenylarsoniumhydroxyd $C_{19}H_{19}OAs = (C_6H_5)_3As(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erwärmen von Triphenylarsin mit überschüssigem Methyljodid am Rückflußkühler auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **321**, 166). Die freie Base entsteht durch Schütteln des Jodids in alkoh. oder wäßr. Lösung mit Silberoxyd (M.). — Prismatische Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). F: 125—126°. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen

auf 100°, teilweise auch beim Eindampfen der wäßr. Lösung, in Triphenylarsin und Methylalkohol. — Salze. Chlorid $C_{19}H_{18}As\cdot Cl$. Weiße Nadeln. F: 121°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{19}H_{18}As\cdot I$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol), weiße Nadeln (aus Wasser). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser. — Jodidchlorid $C_{19}H_{18}As\cdot ICl_2$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther. — Nitrat $C_{19}H_{18}As\cdot O\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). — Dicarbonat $C_{19}H_{18}As\cdot O\cdot CO_2H + H_2O$. *B.* Aus dem Hydroxyd beim Stehen an der Luft (M.). Wasserhelle Tafeln. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{18}As\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol). F: 224—225°.

Äthyltriphenylarsoniumhydroxyd $C_{20}H_{21}OAs = (C_6H_5)_3As(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triphenylarsin und Äthyljodid beim Erhitzen im Wasserbade (M., *A.* **321**, 170). — Salze. Jodid $C_{20}H_{20}As\cdot I$. Nädelchen (aus Alkohol durch Äther). F: 158°. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{20}As\cdot Cl + PtCl_4$. F: 221°.

[β-Oxy-äthyl]-triphenyl-arsoniumchlorid $C_{20}H_{20}OClAs = (C_6H_5)_3AsCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Triphenylarsin und β-Chlor-äthylalkohol (Bd. I, S. 337) beim Erhitzen (M., *A.* **321**, 174). — Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 215°. — Chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln. F: 223°.

Jodmethyl-diäthyl-phenyl-arsoniumjodid $C_{11}H_{17}I_2As = C_6H_5\cdot As(CH_2I)(C_2H_5)_2\cdot I$. *B.* Durch Vereinigung von Diäthylphenylarsin mit Methylenjodid (Bd. I, S. 71) bei Wasserbadwärme (M., *A.* **320**, 297). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Schwer löslich in heißem Alkohol, Aceton und Wasser, leichter in Methylalkohol.

Oxymethyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd $C_{19}H_{19}O_2As = (C_6H_5)_3As(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man schüttelt eine Lösung des Jodmethyl-triphenyl-arsoniumjodids (s. u.) mit Silberoxyd (M., *A.* **321**, 173). — Sirup. — Salze. Chlorid $C_{19}H_{18}OAs\cdot Cl$. *B.* Aus dem Hydroxyd und Salzsäure (M.). An der Luft zerfließliche Krystalle. F: 112°. — Jodid $C_{19}H_{18}OAs\cdot I$. *B.* Aus dem Hydroxyd und Jodwasserstoffsäure (M.). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{18}OAs\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. salzsäurehaltigem Alkohol). F: 224°.

Chlormethyl-triphenyl-arsoniumjodidchlorid $C_{19}H_{17}Cl_3IAs = (C_6H_5)_3As(CH_2Cl)\cdot ICl_2$. *B.* Durch Einw. von trocknem Chlor auf eine heiße Lösung von Jodmethyl-triphenyl-arsoniumjodid (s. u.) in Eisessig (M., *A.* **321**, 171). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in siedendem Alkohol.

Jodmethyl-triphenyl-arsoniumhydroxyd $C_{19}H_{18}OIAs = (C_6H_5)_3As(CH_2I)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Triphenylarsin (S. 828) und Methylenjodid (Bd. I, S. 71) beim Erhitzen im Ölbade auf 130° (M., *A.* **321**, 171). — Salze. Chlorid $C_{19}H_{17}IAs\cdot Cl$. *B.* Man erhitzt Jodmethyl-triphenyl-arsoniumjodid in alkoh. Lösung mit frisch gefälltem Silberchlorid (M.). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{19}H_{17}IAs\cdot I$. Weiße Nadeln (aus heißem verdünnten Alkohol). F: 227°. Unlöslich in wasserfreiem Äther, sehr wenig löslich in heißem verdünnten Alkohol, Eisessig, Chloroform und Wasser.

Dimethyl-phenyl-[α-oxy-benzyl]-arsoniumchlorid $C_{15}H_{18}OClAs = C_6H_5\cdot AsCl(CH_3)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt Dimethylphenylarsin (S. 826) mit Benzalchlorid (Bd. V, S. 297), fällt die Lösung mit Äther und löst das entstandene (nicht rein isolierte) Dimethyl-phenyl-[α-chlor-benzyl]-arsoniumchlorid in Wasser (Holle, *B.* **25**, 1521). — Chloroplatinat $2C_{15}H_{18}OAs\cdot Cl + PtCl_4$. Tiefgelber Niederschlag.

Triphenylacetonylarsoniumhydroxyd $C_{21}H_{21}O_2As = (C_6H_5)_3As(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 6 g Triphenylarsin (S. 828) und 4 g Chloraceton (Bd. I, S. 653) im Ölbad auf 120° (Michaelis, *A.* **321**, 176). — Salze. Chlorid $C_{21}H_{20}OAs\cdot Cl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Bromid $C_{21}H_{20}OAs\cdot Br$. Farblose Kryställchen. F: 165°. Löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{21}H_{20}OAs\cdot I$. F: 161°. Viel schwerer löslich in kaltem als in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{20}OAs\cdot Cl + PtCl_4$. Rotbrauner Niederschlag. Löslich in salzsäurehaltigem Alkohol.

Cycloform des Triphenylacetonylarsoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-propyl]-triphenyl-arsoniumhydroxyds $C_{21}H_{21}O_2As =$ $(C_6H_5)_3As{<}^{CH_2}_{O}{>}C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Triphenylacetonylarsoniumchlorid (s. o.) durch Zusatz von Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **321**, 176). — Täfelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 123°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest unter Übergang in das Anhydrid der Cycloform des Triphenylacetonylarsoniumhydroxyds (S. 830) und zeigt dann dessen

Schmelzpunkt (194°). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol.

Anhydrid der Cycloform des Triphenylacetonylarsoniumhydroxyds $C_{42}H_{40}O_3As_2$ = $(C_6H_5)_3As<{CH_2 \atop O}>C(CH_3)-O-C(CH_3)<{CH_2 \atop O}>As(C_6H_5)_3$ (?). *B.* Aus der Cycloform des Triphenylacetonylarsoniumhydroxyds (S. 829) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (M., *A.* **321**, 177). — Krystalle (aus wasserfreiem Benzol). F: 194°. Wird durch wasserhaltige Lösungsmittel wieder in die Cycloform des Triphenylacetonylarsoniumhydroxyds umgewandelt.

Carboxymethyl-diäthyl-phenyl-arsoniumchlorid $C_{12}H_{18}O_2ClAs$ = $C_6H_5 \cdot AsCl(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus gleichen Gewichtsmengen Diäthylphenylarsin (S. 826) und Chloressigsäure bei Wasserbadtemperatur (M., *A.* **320**, 297). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol + wasserfreiem Äther). F: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat $2C_{12}H_{18}O_2As \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 161°.

Carbäthoxymethyl - diäthyl - phenyl - arsoniumhydroxyd $C_{14}H_{23}O_3As$ = $C_6H_5 \cdot As(OH)(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Erhitzen von Diäthylphenylarsin mit Chloressigsäureäthylester im geschlossenen Rohr auf 100° (M., *A.* **320**, 298). — Salze. Chlorid. Ölige Masse. — Pikrat. Krystalle. F: 90°. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

Carboxymethyl - triphenyl - arsoniumhydroxyd, Arsoniumbase des Triphenylarsenbetains $C_{20}H_{19}O_3As$ = $(C_6H_5)_3As(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht aus äquimolekularen Mengen Triphenylarsin (S. 828) und Chloressigsäure bei Wasserbadtemperatur (M., *A.* **321**, 174). Das Hydroxyd entsteht aus dem Chlorid durch Zusatz von alkoh. Kalilauge (M.). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Liefert beim Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Wasser (nicht näher beschriebenes) Triphenylarsenbetain $(C_6H_5)_3\overline{As \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O}$. — Salze. Chlorid $C_{20}H_{18}O_2As \cdot Cl$. *B.* Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). F: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat. Hellrotes Krystallpulver. F: 194°.

Diphenylchlorarsin, Diphenylarsenchlorid $C_{12}H_{10}ClAs$ = $(C_6H_5)_2AsCl$ s. S. 845.

As.As-Dichlor-phenylarsin, Phenyldichlorarsin, Phenylarsendichlorid $C_6H_5Cl_2As$ = $C_6H_5 \cdot AsCl_2$. *B.* Bei anhaltendem Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Arsentrichlorid durch ein glühendes Rohr entstehen Phenylarsendichlorid und Diphenyl, welche sich durch Destillation oder Krystallisation nicht völlig trennen lassen (La Coste, Michaelis, *A.* **201**, 193). Beim Kochen von Diphenylquecksilber mit überschüssigem Arsentrichlorid am Kühler (La C., M., *A.* **201**, 196). — *Darst.* Man erhitzt Triphenylarsin mit der 4—5-fachen Menge Arsentrichlorid 30 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 250° (Michaelis, Reese, *B.* **15**, 2876; Michaelis, Loesner, *B.* **27**, 264; vgl. M., *A.* **320**, 285). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Riecht in der Kälte schwach unangenehm; Kp: 252—255°; raucht nicht an der Luft (La C., M., *A.* **201**, 198). — Nimmt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Siedepunkt Sauerstoff auf (La C., M., *A.* **201**, 202). Verbindet sich direkt mit Chlor zu Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_4$ (S. 869) (La C., M., *A.* **201**, 198). Brom erzeugt p-Dibrombenzol (La C., M., *A.* **201**, 200). Phenylarsendichlorid gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung Phenylarsensulfid $C_6H_5 \cdot AsS$ (S. 860) (Schulte, *B.* **15**, 1955). Durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die Lösung von Phenylarsendichlorid in wasserfreiem Benzol entsteht Phenylarsinigsäure-imid $C_6H_5 \cdot As:NH$ (S. 860) (M., *A.* **320**, 291). Wird von Wasser nicht angegriffen, wird aber durch Kali gelöst unter Bildung einer Verbindung, die durch konz. Salzsäure wieder in Phenylarsendichlorid übergeführt wird (La C., M., *A.* **201**, 198). Gibt mit Sodalösung Phenylarsenoxyd $C_6H_5 \cdot AsO$ (S. 858), dieses entsteht auch, wenn man feuchtes Kohlendioxyd durch erhitztes Phenylarsendichlorid leitet (La C., M., *A.* **201**, 200, 201). Phenylarsendichlorid liefert mit 4-Brom-toluol und Natrium in wasserfreiem Äther Phenyl-di-p-tolyl-arsin (S. 833) (M., *A.* **321**, 192). Gibt mit Natriummethylat in Äther Phenylarsinigsäure-dimethylester $C_6H_5 \cdot As(O \cdot CH_3)_2$ (S. 858); analog verlaufen die Reaktionen mit Natriumäthylat, Natriumphenolat, Natrium-β-naphtholat in Äther, sowie mit Natrium-p-kresolat und Natriumbenzylat in Xylol (M., *A.* **320**, 286). Das Bleisalz des Brenzcatechins (Bd. VI, S. 767) reagiert mit Phenylarsendichlorid in Xylol unter Bildung der Verbindung $C_6H_4<{O \atop O}>As \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4720) (M., *A.* **320**, 290). Aus Phenylarsendichlorid und Diphenylquecksilber entsteht Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (S. 845) neben wenig Triphenylarsin (S. 828) (La C., M., *A.* **201**, 238; vgl. Michaelis, Link, *A.* **207**, 195). Phenylarsen-

dichlorid gibt mit Dimethylzink Dimethylphenylarsin (S. 826) (M., Li., *A.* **207**, 205), mit Diäthylzink Diäthylphenylarsin (S. 826) (La C., M., *A.* **201**, 212). — Wirkt auf die Haut ätzend (La C., M., *A.* **201**, 198).

Verbindung mit Dimethylarsin $C_8H_{12}Cl_2As_2 = C_6H_5 \cdot AsCl_2 + (CH_3)_2AsH$. *B.* Durch Einw. von Phenylarsendichlorid auf Dimethylarsin (Bd. IV, S. 599) (Dehn, Wilcox, *Am.* **40**, 122). — Weiße Krystalle. Zersetzt sich an der Luft schnell unter Bildung eines Öles.

Diphenylbromarsin, Diphenylarsenbromid $C_{12}H_{10}BrAs = (C_6H_5)_2AsBr$ s. S. 845.

As.As-Dibrom-phenylarsin, Phenyldibromarsin, Phenylarsendibromid $C_6H_5Br_2As = C_6H_5 \cdot AsBr_2$. *B.* Aus Phenylarsenoxyd $C_6H_5 \cdot AsO$ (S. 858) und konz. Bromwasserstoffsäure (La Coste, Michaelis, *A.* **201**, 203). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 285°. D^{15}: 2,0983. — Wird von Wasser nicht verändert. Brom wirkt sofort lebhaft ein unter Bildung von Brombenzol und Arsentribromid.

Diphenyljodarsin, Diphenylarsenjodid $C_{12}H_{10}IAs = (C_6H_5)_2AsI$ s. S. 845.

As.As-Dijod-phenylarsin, Phenyldijodarsin, Phenylarsendijodid $C_6H_5I_2As = C_6H_5 \cdot AsI_2$. *B.* Aus Phenylarsenoxyd $C_6H_5 \cdot AsO$ und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (Michaelis, Schulte, *B.* **14**, 913). — Rotes Öl. — Wird von phosphoriger Säure in Bis-[phenyl-jod-arsen] $C_6H_5 \cdot AsI \cdot AsI \cdot C_6H_5$ (S. 886) übergeführt.

As.As.4-Trijod-phenylarsin, [4-Jod-phenyl]-dijodarsin, [4-Jod-phenyl]-arsendijodid $C_6H_4I_3As = C_6H_4I \cdot AsI_2$. *B.* Durch Erwärmen oder Stehenlassen von 4-Jod-phenylarsinsäure (S. 869) mit konz. Jodwasserstoffsäure (Mameli, Patta, *C.* **1909** I, 1091; II, 1856). — Goldgelbe Nadeln. F: 80°; löslich in warmem Eisessig und anderen organischen Mitteln (Ma., P., *C.* **1909** I, 1091). — Pharmakologische Wirkung: Ma., P., *C.* **1909** II, 1882.

Tris-[3-nitro-phenyl]-arsin $C_{18}H_{12}O_6N_3As = (O_2N \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Aus Tris-[3-nitro-phenyl]-arsinoxyd (S. 847) durch phosphorige Säure (Michaelis, *A.* **321**, 180). — Gelbes krystallinisches Pulver. F: 250°. 100 g absoluter Alkohol lösen bei Siedehitze 0,7020 g.

Tris-[3-nitro-phenyl]-arsinoxyd $C_{18}H_{12}O_7N_3As = (O_2N \cdot C_6H_4)_3AsO$ und Tris-[3-nitro-phenyl]-arsindibromid $(O_2N \cdot C_6H_4)_3AsBr_2$ s. S. 847.

Methyl-tris-[3-nitro-phenyl]-arsoniumnitrat $C_{19}H_{15}O_9N_4As = (O_2N \cdot C_6H_4)_3As(CH_3) \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Beim Eintragen von Methyltriphenylarsoniumnitrat (S. 829) in ein abgekühltes Gemisch aus konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (M., *A.* **321**, 169). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). F: 195°. Verpufft bei direktem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Bis-[3-nitro-phenyl]-chlorarsin, Bis-[3-nitro-phenyl]-arsenchlorid $C_{12}H_8O_4N_2ClAs = (O_2N \cdot C_6H_4)_2AsCl$ s. S. 846.

As.As-Dichlor-3-nitro-phenylarsin, [3-Nitro-phenyl]-dichlorarsin, [3-Nitro-phenyl]-arsendichlorid $C_6H_4O_2NCl_2As = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. Zur Konstitution vgl. Bertheim, Benda, *B.* **44** [1911], 3297. — *B.* Durch Einleiten von Chlor in 3.3'-Dinitro-arsenobenzol (S. 888), verteilt in Chloroform, und Behandeln des entstandenen 3-Nitro-phenylarsentetrachlorids mit überschüssigem 3.3'-Dinitro-arsenobenzol (Michaelis, Loesner, *B.* **27**, 269). — Krystalle (aus Chloroform). F: 46—47° (M., L.), 53—54° (Blicke, Powers, Webster, *Am. Soc.* **54** [1932], 2946). — Natronlauge bildet 3-Nitro-phenylarsinigsäure (S. 860) (M., L.).

Bis-[3-nitro-phenyl]-bromarsin, Bis-[3-nitro-phenyl]-arsenbromid $C_{12}H_8O_4N_2BrAs = (O_2N \cdot C_6H_4)_2AsBr$ s. S. 846.

As.As-Dibrom-3-nitro-phenylarsin, [3-Nitro-phenyl]-dibromarsin, [3-Nitro-phenyl]-arsendibromid $C_6H_4O_2NBr_2As = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsBr_2$. Zur Konstitution vgl. Bertheim, Benda, *B.* **44** [1911], 3297. — *B.* Aus 3.3'-Dinitro-arsenobenzol, verteilt in Chloroform, und Brom (Michaelis, Loesner, *B.* **27**, 269). — Krystalle. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Ligroin (M., L.). — Gibt mit Natronlauge 3-Nitro-phenylarsinigsäure (M., L.).

Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsin $C_{18}H_9O_6N_3Cl_3As = (O_2N \cdot C_6H_3Cl)_3As$. *B.* Aus Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsinoxyd (S. 847) in Alkohol durch Einw. fester phosphoriger Säure (Michaelis, *A.* **321**, 182). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 252°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsinoxyd $C_{18}H_9O_7N_3Cl_3As = (O_2N \cdot C_6H_3Cl)_3AsO$ und Salze s. S. 847.

2. Arsine C_7H_9As.

1. ***2-Arsino-1-methyl-benzol, 2-Arsino-toluol, o-Tolylarsin*** $C_7H_9As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsH_2$.

As.As-Dichlor-o-tolylarsin, o-Tolyl-dichlorarsin, o-Tolyl-arsendichlorid $C_7H_7Cl_2As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$. *B.* Bei längerem Kochen von Di-o-tolyl-quecksilber (S. 947) mit überschüssigem Arsentrichlorid (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 246). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedet im Kohlendioxydstrom unzersetzt bei 264—265°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. — Mit Chlor entsteht o-Tolylarsentetrachlorid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsCl_4$ (S. 870).

2. ***3-Arsino-1-methyl-benzol, 3-Arsino-toluol, m-Tolylarsin*** $C_7H_9As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsH_2$.

Tri-m-tolyl-arsin $C_{21}H_{21}As = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Aus 3-Brom-toluol und Arsentrichlorid in äther. Lösung mit Natrium (MICHAELIS, *A.* **321**, 216). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). Prismen oder Tafeln (aus Äther). Pseudooktaedrisch rhombisch (M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 275). F: 96°; D^{18}: 1,31; leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. — Läßt sich durch Behandlung mit 2 At.-Gew. Brom in Chloroform und Verdunsten der Lösung in Tri-m-tolyl-arsinoxyd-hydrobromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)Br$ (S. 848), durch Erwärmen mit überschüssigem Brom und Wasser und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge in Tri-m-tolyl-arsinoxyd (S. 847) überführen. Verbindet sich schon in der Kälte mit Methyljodid zu Methyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid (s. u.). — $C_{21}H_{21}As + HgCl_2$. F: 174°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Tri-m-tolyl-arsinoxyd $C_{21}H_{21}OAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3AsO$ und Salze s. S. 847.

Tri-m-tolyl-arsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3AsS$ s. S. 848.

Methyl-tri-m-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}OAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tri-m-tolyl-arsin (s. o.) und überschüssigem Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **321**, 218). — Das Jodid zerfällt beim Kochen mit Alkali in Tri-m-tolyl-arsin und Methylalkohol. — Salze. Jodid $C_{22}H_{24}As\cdot I$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 181°. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{24}As\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

Äthyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid $C_{23}H_{26}IAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(C_2H_5)I$. *B.* Aus Tri-m-tolyl-arsin und Äthyljodid (M., *A.* **321**, 217, 219). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 130°.

Propyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid $C_{24}H_{28}IAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)I$. *B.* Bei längerem Stehen der Lösung von Tri-m-tolyl-arsin in Propyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (M., *A.* **321**, 219). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°.

Isopropyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodid $C_{24}H_{28}IAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As[CH(CH_3)_2]I$. *B.* Analog der des Propyl-tri-m-tolyl-arsoniumjodids (M., *A.* **321**, 220). — F: 162°.

As.As-Dichlor-m-tolylarsin, m-Tolyl-dichlorarsin, m-Tolyl-arsendichlorid $C_7H_7Cl_2As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tri-m-tolyl-arsin mit 10 Tln. Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 300° (M., *A.* **320**, 326). — Stark lichtbrechende, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp: 270°.

3. ***4-Arsino-1-methyl-benzol, 4-Arsino-toluol, p-Tolylarsin*** $C_7H_9As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsH_2$.

Dimethyl-p-tolyl-arsin $C_9H_{13}As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot As(CH_3)_2$. *B.* Durch Einwirkung von etwas überschüssigem Dimethylzink auf p-Tolyl-arsendichlorid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$ (S. 835) in äther. Lösung und Zersetzung der entstandenen Zinkverbindung mit Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **320**, 304). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet bei Atmosphärendruck im Kohlendioxydstrome unzersetzt bei 220°.

Trimethyl-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{10}H_{17}OAs = CH_3\cdot C_6H_4\cdot As(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Dimethyl-p-tolyl-arsin und Methyljodid (M., *A.* **320**, 304). — Salze. Jodid $C_{10}H_{16}As\cdot I$. Tafeln (aus Wasser). Zerfällt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, in seine Komponenten. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{16}As\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 225°.

Diäthyl-p-tolyl-arsin $C_{11}H_{17}As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot As(C_2H_5)_2$. *B.* Analog der des Dimethyl-p-tolyl-arsins (s. o.) (M., *A.* **320**, 305). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei —21°. Kp: 250°.

Methyl-diäthyl-p-tolyl-arsoniumjodid $C_{12}H_{20}IAs = CH_3\cdot C_6H_4\cdot As(CH_3)(C_2H_5)_2I$. *B.* Aus Diäthyl-p-tolyl-arsin und Methyljodid beim Erhitzen (M., *A.* **320**, 305). — Farblose Krystallblättchen. F: 220°.

Triäthyl-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{13}H_{23}OAs = CH_3\cdot C_6H_4\cdot As(C_2H_5)_3\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diäthyl-p-tolyl-arsin (s. o.) und Äthyljodid (M., *A.* **320**, 305). — Die

Base, aus dem Jodid mit feuchtem Silberoxyd erhalten, zerfällt beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung in Diäthyl-p-tolyl-arsin und Äthylalkohol. — Salze. Jodid $C_{13}H_{22}As \cdot I$. Farblose, bitterschmeckende Prismen (aus Wasser). F: 230°. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{22}As \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Blättchen. F: 210°. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Äthyl-phenyl-p-tolyl-arsin $C_{15}H_{17}As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-arsenchlorid $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)AsCl$ (S. 848) und Diäthylzink (M., *A.* **321**, 158). — Farblose, etwas ölige, obstartig riechende Flüssigkeit. Kp_{50}: 210—225°. Gibt mit Chlor Äthyl-phenyl-p-tolyl-arsindichlorid (S. 848). Addiert Methyljodid schon bei gewöhnlicher, andere Alkyljodide erst bei Wasserbadtemperatur.

Äthyl-phenyl-p-tolyl-arsindichlorid $C_{15}H_{17}Cl_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(C_2H_5)(C_6H_5)Cl_2$ s. S. 848.

Methyl-äthyl-phenyl-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{16}H_{21}OAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Äthyl-phenyl-p-tolyl-arsin (s. o.) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **321**, 158). — Salze. Jodid $C_{16}H_{20}As \cdot I$. Weiße Nadeln. Schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 150—151°, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 145°. — Chloroplatinat $2C_{16}H_{20}As \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus heißem Wasser). F: 214°.

Diäthyl-phenyl-p-tolyl-arsoniumjodid $C_{17}H_{22}IAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(C_2H_5)_2(C_6H_5)I$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-p-tolyl-arsin und Äthyljodid (M., *A.* **321**, 159). — Nadeln (aus Wasser). F: 148°.

Diphenyl-p-tolyl-arsin $C_{19}H_{17}As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 24 g Natrium auf 30 g p-Tolyl-arsendichlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ (S. 835) und 42 g Brombenzol in wasserfreiem Äther, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen (M., *A.* **321**, 187). — Durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). F: 50°. — $C_{19}H_{17}As + HgCl_2$. Krystalle (aus heißem Eisessig). F: 147°. — $2C_{19}H_{17}As + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 233°.

Diphenyl-p-tolyl-arsinoxyd-hydrat $C_{19}H_{19}O_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(C_6H_5)_2(OH)_2$ und sein basisches Nitrat s. S. 848.

Diphenyl-p-tolyl-arsinsulfid $C_{19}H_{17}SAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(C_6H_5)_2 : S$ s. S. 849.

Methyl-diphenyl-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{20}H_{21}OAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(CH_3)(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erwärmen von Diphenyl-p-tolyl-arsin (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade unter Rückfluß (MICHAELIS, *A.* **321**, 189). — Salze. Jodid $C_{20}H_{20}As \cdot I$. Weiße Nadeln (aus viel Wasser). F: 152°. — Chloroplatinat $2C_{20}H_{20}As \cdot Cl + PtCl_4$. Hellrote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 209°.

Äthyl-diphenyl-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{21}H_{23}OAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(C_2H_5)(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Diphenyl-p-tolyl-arsin und Äthyljodid (M., *A.* **321**, 190). — Salze. Jodid. Scheidet sich aus heißer wäßriger Lösung stets als Öl aus, das nicht erstarrt. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{22}As \cdot Cl + PtCl_4$. Morgenrotfarbene Krystalle. F: 220°.

Phenyl-di-p-tolyl-arsin $C_{20}H_{19}As = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2As \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 20 g Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830), 31 g 4-Brom-toluol und 17 g Natrium in 200 ccm wasserfreiem Äther (M., *A.* **321**, 192). — Weiße Rhomboeder (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Eisessig. — $C_{20}H_{19}As + HgCl_2$. Weißer krystallinischer Niederschlag. F: 210°. Löslich in heißem Alkohol. — $2C_{20}H_{19}As + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 256°.

Phenyl-di-p-tolyl-arsinoxyd $C_{20}H_{19}OAs = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2As(C_6H_5) : O$ und Salze s. S. 848.

Phenyl-di-p-tolyl-arsinsulfid $C_{20}H_{19}SAs = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2As(C_6H_5) : S$ s. S. 849.

Methyl-phenyl-di-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{21}H_{23}OAs = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2As(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erwärmen von Phenyl-di-p-tolyl-arsin (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade unter Rückfluß (MICHAELIS, *A.* **321**, 195). — Salze. Jodid $C_{21}H_{22}As \cdot I$. Weiße, am Licht sich leicht gelb färbende Nadeln (aus Wasser). F: 84°. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{22}As \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus heißer verdünnter Salzsäure). F: 222°.

Äthyl-phenyl-di-p-tolyl-arsoniumjodid $C_{22}H_{24}IAs = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2As(C_2H_5)(C_6H_5)I$. *B.* Aus Phenyl-di-p-tolyl-arsin (s. o.) und Äthyljodid (M., *A.* **321**, 196). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 125°.

Tri-p-tolyl-arsin $C_{21}H_{21}As = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Beim Erhitzen von p-Tolylarsenoxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ (S. 861) (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 252), zweckmäßig im geschlossenen Rohr, bis auf 360° (LA C., *A.* **208**, 26). Man kocht p-Tolylmagnesiumbromid in Äther mit Arsentrioxyd in Gegenwart einer Spur Methyljodid auf dem Wasserbade, destilliert dann den Äther ab, zersetzt den Rückstand mit Wasser und macht essigsauer (SACHS, KANTOROWICZ,

B. **41**, 2769). — *Darst.* Durch Einw. von Natriummetall auf eine Mischung von Arsentrichlorid und 4-Brom-toluol in wasserfreiem Äther (M., *A.* **321**, 200). — Weiße Krystalle (aus Alkohol oder Äther). Rhombisch (M., *A.* **321**, 201). F: 146° (M., *A.* **321**, 201; S., K.). Verflüchtigt sich oberhalb 360° (La C.). Sehr leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, schwer in heißem Alkohol (M., *A.* **321**, 201). — Liefert durch Behandlung mit alkal. Permanganatlösung und Ansäuern der Lösung Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $(HO_2C\cdot C_6H_4)_3As(OH)_2$ (S. 855) (La C.). Gibt mit Chlor Tri-p-tolyl-arsindichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3AsCl_2$ (S. 849), mit Brom Tri-p-tolyl-arsindibromid (S. 849), mit Jod Tri-p-tolyl-arsindijodid (S. 849) und Tri-p-tolyl-arsintetrajodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3AsI_4$ (S. 849) (M., *A.* **321**, 202, 203). Läßt sich durch Behandeln mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure und Eingießen in Wasser in Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsinoxyd (S. 849) überführen (M., *A.* **321**, 211). Reagiert mit Arsentrichlorid, im geschlossenen Rohr auf 230—240° erhitzt, unter Bildung von p-Tolyl-arsendichlorid (S. 835) (M., *A.* **320**, 301). Gibt bei längerem Erwärmen mit Methyljodid Methyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid (s. u.), beim Erwärmen mit Chloraceton im geschlossenen Rohr auf 85° Tri-p-tolyl-acetonyl-arsoniumchlorid (s. u.), beim Erwärmen mit Chloressigsäure auf dem Wasserbade Carboxymethyl-tri-p-tolyl-arsoniumchlorid (S. 835) (M., *A.* **321**, 204, 208). — $C_{21}H_{21}As + HgCl_2$. Weißes krystallinisches Pulver. F: 246°; schwer löslich in heißem Eisessig (M., *A.* **321**, 202).

Tri-p-tolyl-arsinoxyd-hydrat $C_{21}H_{23}O_2As = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)_2$ und seine Salze s. S. 848.

Tri-p-tolyl-arsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3AsS$ s. S. 849.

Methyl-tri-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}OAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erwärmen von Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade unter Rückfluß (Michaelis, *A.* **321**, 204). — Salze. Chlorid $C_{22}H_{24}As\cdot Cl$. Durchsichtige Krystalle. F: 87°. — Jodid $C_{22}H_{24}As\cdot I$. F: 179°. — Jodidchlorid $C_{22}H_{24}As\cdot ICl_2$. Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. — Chloroplatinat $2C_{22}H_{24}As\cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune, stark lichtbrechende Prismen (aus verd. Alkohol).

Äthyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid $C_{23}H_{26}IAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(C_2H_5)I$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) und Äthyljodid (M., *A.* **321**, 205). — Farblose Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt bei 158° unter Braunfärbung.

[β.γ-Dibrom-propyl]-tri-p-tolyl-arsoniumbromid $C_{24}H_{26}Br_3As = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br)Br$. *B.* Aus Allyl-tri-p-tolyl-arsoniumbromid (s. u.), in heißem Wasser gelöst, und der berechneten Menge Brom beim Erwärmen auf dem Wasserbade (M., *A.* **321**, 206). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 112°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol. — Verliert beim Erhitzen auf 120—130° allmählich 1 Mol. Bromwasserstoff. Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kali ein nicht krystallisierendes Öl, das beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) zerfällt.

Allyl-tri-p-tolyl-arsoniumhydroxyd $C_{24}H_{27}OAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) mit 1 Tl. Allylbromid auf dem Wasserbade unter Rückfluß (M., *A.* **321**, 205). — Salze. Bromid $C_{24}H_{26}As\cdot Br$. Weiße Prismen (aus Wasser). F: 82°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{24}H_{26}As\cdot I$. Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{26}As\cdot Cl + PtCl_4$. Rotes Pulver. F: 225°.

Jodmethyl-tri-p-tolyl-arsoniumjodid $C_{22}H_{23}I_2As = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(CH_2I)I$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) und Methylenjodid bei Wasserbadwärme (M., *A.* **321**, 205). — Wasserhelle Krystalle (aus Alkohol). F: 215°.

Tri-p-tolyl-acetonyl-arsoniumhydroxyd $C_{24}H_{27}O_2As = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht bei 2—3-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Chloraceton und Tri-p-tolyl-arsin im geschlossenen Rohr auf 85° (M., *A.* **321**, 208). — Salze. Chlorid $C_{24}H_{26}OAs\cdot Cl$. Krystalle (aus Äther + Alkohol). F: 170° (Bräunung). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther. — Bromid $C_{24}H_{26}OAs\cdot Br$. Nadeln. F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. — Jodid $C_{24}H_{26}OAs\cdot I$. F: 144°. — Chloroplatinat $2C_{24}H_{26}OAs\cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen. F: 210°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Cycloform des Tri-p-tolyl-acetonyl-arsoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-propyl]-tri-p-tolyl-arsoniumhydroxyds $C_{24}H_{27}O_2As = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O}}{>}C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-acetonyl-arsoniumchlorid mit Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **321**, 209). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

Carboxymethyl-tri-p-tolyl-arsoniumhydroxyd, Arsoniumbase des Tri-p-tolyl-arsenbetains $C_{23}H_{25}O_3As = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3As(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid entsteht aus Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) und Chloressigsäure beim Erhitzen im Wasserbade (M., *A.* **321**, 208). — Chlorid $C_{23}H_{24}O_2As \cdot Cl$. Weiße Krystallmasse. F: 146°. — Chloroplatinat. Niederschlag. F: 206°.

Phenyl-p-tolyl-chlorarsin, Phenyl-p-tolyl-arsenchlorid $C_{13}H_{12}ClAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl \cdot C_6H_5$ s. S. 848.

Di-p-tolyl-chlorarsin, Di-p-tolyl-arsenchlorid $C_{14}H_{14}ClAs = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2AsCl$ s. S. 848.

As.As-Dichlor-p-tolylarsin, p-Tolyl-dichlorarsin, p-Tolyl-arsendichlorid $C_7H_7Cl_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Durch 60-stdg. Erhitzen von Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) mit 10 Tln. Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 230—240° (MICHAELIS, *A.* **320**, 301). Aus Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) und Arsentrichlorid (LA COSTE, M., *A.* **201**, 248). — Stark lichtbrechende Tafeln. F: 31°; siedet im Kohlendioxydstrome unzersetzt bei 267° (LA C., M.; M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser (LA C., M.). — Bei der Einw. von Chlor auf p-Tolyl-arsendichlorid entsteht p-Tolylarsentetrachlorid (S. 871) (LA C., M.). Zerfällt beim Erwärmen mit Brom unter Bildung von 3.4-Dibrom-toluol (LA C., M.).

Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsin $C_{21}H_{18}O_6N_3As = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)]_3As$. *B.* Aus Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsinoxyd und phosphoriger Säure beim Erwärmen in alkoh. Lösung (M., *A.* **321**, 212). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform.

Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3As = [CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)]_3AsO$ und entsprechendes Dinitrat $[CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)]_3As(O \cdot NO_2)_2$ s. S. 849.

As.As-Dibrom-3-nitro-4-methyl-phenylarsin, [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-dibromarsin, [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-arsendibromid $C_7H_6O_2NBr_2As = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsBr_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-arsenobenzol $(CH_3)(O_2N)C_6H_3 \cdot As:As \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)$ (S. 888) (M., *A.* **320**, 316). — Weiße oder schwach bräunliche Schüppchen. Zersetzt sich gegen 260°, ohne völlig zu schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und wäßr. Alkali.

4. ***1[1]-Arsino-1-methyl-benzol, ω-Arsino-toluol, Benzylarsin*** $C_7H_9As = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsH_2$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Benzylarsinsäure (872), amalgamiertem Zinkstaub und Äther mit konz. Salzsäure (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 113). — Schwach gelbe Flüssigkeit. Kp_{262}: 140°. — Zersetzt sich bei 2-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Abschluß von Luft auf 250° unter Bildung einer schwarzen Verbindung $(C_7H_7As)_x$ und von Wasserstoff. Bei der Oxydation an der Luft entsteht Benzylarsinsäure und eine rote Verbindung $(C_7H_7As)_x$. — $C_7H_9As + PtCl_4$. Schwarze amorphe Masse.

Tri-m-tolyl-benzyl-arsoniumchlorid $C_{28}H_{28}ClAs = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot As(C_6H_4 \cdot CH_3)_3Cl$. *B.* Bei längerem Stehen einer Lösung des Tri-m-tolyl-arsins (S. 832) in Benzylchlorid bei 30—40° (MICHAELIS, *A.* **321**, 220). — Krystalle. F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Tribenzylarsin $C_{21}H_{21}As = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3As$. *B.* Man mischt 100 g Benzylchlorid, 72 g Arsentrichlorid und 500 ccm absol. Äther und fügt hierzu 50 g Natrium und sodann 5 ccm reinen Essigester; den Eintritt einer stürmischen Reaktion verhindert man durch Kühlen; nach 5—6 Stdn. setzt man nochmals 3 ccm Essigester zu und kühlt auch hierbei gegebenenfalls; man filtriert nach 18—20 Stdn., kocht den Niederschlag mit absol. Äther aus, vereinigt diese Lösung mit dem äther. Filtrat und verdunstet sodann den Äther; den Rückstand übergießt man mit viel Alkohol; hierbei gehen Tribenzylarsinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3As(OH)Cl$ (S. 850) und ein Teil des Dibenzylorthoarsinigsäure-monochlorids $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2As(OH)_2Cl$ in Lösung, während der Rest dieser Verbindung und Tribenzylarsin fest zurückbleiben; man saugt das Ungelöste ab, wäscht es mit Alkohol gut aus und zerlegt es in seine Bestandteile durch Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol, dem etwas alkoh. Ammoniak zugefügt wird; in der Kälte scheidet sich Tribenzylarsin aus, in Lösung bleibt das Ammoniumsalz der dibenzylarsinigen Säure (S. 861) (MICHAELIS, PAETOW, *A.* **233**, 62). Bei der Reduktion von Tribenzylarsinoxyd $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3AsO$ (S. 849) mit Zink und Eisessig in Gegenwart einiger Tropfen konz. Salzsäure bei erhöhter Temperatur (M., P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Destilliert nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Eisessig. — Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure zu Arsensäure und Benzoesäure oxydiert. Gibt bei längerem Erhitzen mit Schwefel und Eisessig Tribenzylarsinsulfid (S. 850). Liefert beim Erhitzen mit Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 160—180° Benzylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsCl_2$ (S. 836). Wird durch konz. Salz-

säure nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° Methyl-tribenzyl-arsoniumjodid (s. u.). — $C_{21}H_{21}As + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 159°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

Tribenzylarsinoxyd $C_{21}H_{21}OAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3AsO$ und Salze s. S. 849.

Tribenzylarsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3AsS$ s. S. 850.

Methyltribenzylarsoniumhydroxyd $C_{22}H_{25}OAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3As(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tribenzylarsin (S. 835) mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100°; man zersetzt das Jodid durch Kochen der wäßr. Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd und verdampft zur Trockne (MICHAELIS, PAETOW, *A.* **233**, 75). — Sirupartige, stark alkalische Masse. — Nimmt an der Luft Kohlensäure auf. Beim Kochen mit konz. Kalilauge wird Toluol abgespalten. — Chlorid $C_{22}H_{24}As \cdot Cl$. *B.* Aus dem Hydroxyd durch Neutralisation mit Salzsäure (M., P.). Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). *F:* 201°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{22}H_{24}As \cdot I$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). *F:* 143°. — *Chloroplatinat* $2C_{22}H_{24}As \cdot Cl + PtCl_4$. *Gelber Niederschlag. F:* 173°.

Äthyltribenzylarsoniumjodid $C_{23}H_{26}IAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3As(C_2H_5)I$. *B.* Beim Erhitzen von Tribenzylarsin mit Äthyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbad (M., P., *A.* **233**, 77). — Blättchen (aus Wasser). F: 148°.

Propyltribenzylarsoniumjodid $C_{24}H_{28}IAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3As(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)I$. *B.* Beim längeren Erhitzen von Tribenzylarsin mit Propyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (M., P., *A.* **233**, 77). — Tafeln (aus Wasser). F: 145—146°.

Isopropyltribenzylarsoniumjodid $C_{24}H_{28}IAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3As[CH(CH_3)_2]I$. *B.* Analog der des Propyltribenzylarsoniumjodids (M., P., *A.* **233**, 77). — *Krystalle (aus Alkohol).* F: 143°.

Isoamyltribenzylarsoniumjodid $C_{26}H_{32}IAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3As[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]I$. *B.* Beim Erhitzen von Tribenzylarsin und Isoamyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (M., P., *A.* **233**, 78). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Ziemlich löslich in Äther.

Tetrabenzylarsoniumhydroxyd $C_{28}H_{29}OAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_4As \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Tribenzylarsin (S. 835) mit Benzylchlorid im geschlossenen Rohr auf 170—175° (MICHAELIS, PAETOW, *A.* **233**, 78; MANNHEIM, *A.* **341**, 206). Das Jodid entsteht beim Kochen von Tribenzylarsinoxyd (S. 849) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Rückfluß (MI., P.). Das Quecksilberjodid-Doppelsalz bildet sich bei Einw. von Benzyljodid auf Arsenquecksilber As_2Hg_3 (MA.; vgl. PARTHEIL, AMORT, GRONOVER, *Ar.* **237**, 145). Tetrabenzylarsoniumhydroxyd erhält man durch Kochen der wäßr. Lösung des Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd (MI., P.). — Alkalisch reagierender Sirup. — Nimmt an der Luft Kohlensäure auf (MI., P.). Beim Erhitzen mit Alkalien entstehen Toluol und Tribenzylarsinoxyd (MI., P.). — Chlorid $C_{28}H_{28}As \cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus heißem Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100—110°; F: 160°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser (MI., P.). — Bromid $C_{28}H_{28}As \cdot Br + H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser oder Alkohol). F: 173° (MI., P.). — Jodid $C_{28}H_{28}As \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Wasser), die beim Liegen am Licht gelblich werden; F: 168°; leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser (MI., P.). — Perjodid $C_{28}H_{28}As \cdot I_3$. *B.* Beim Versetzen der alkoh. Lösung des Jodids mit einer alkoh. Jodlösung (MI., P.). Rote Blättchen. F: 149—150°. — Chloroaurat $C_{28}H_{28}As \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei ca. 130° (MA.). — $C_{28}H_{28}As \cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 176°; schwer löslich in kaltem Wasser (MA.). — $C_{28}H_{28}As \cdot I + HgI_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163°; unlöslich in Wasser und Äther, sehr leicht löslich in Aceton (MA.). — Chloroplatinat $2C_{28}H_{28}As \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 198° (MA.). Unlöslich in Wasser und Alkohol (MI., P.).

As.As-Dichlor-benzylarsin, Benzyldichlorarsin, Benzylarsendichlorid $C_7H_7Cl_2As = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsCl_2$. *B.* Bei 10—12-stdg. Erhitzen von 10 g Tribenzylarsin (S. 835) mit 30 g Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 160—180° (MICHAELIS, PAETOW, *A.* **233**, 91). — Flüssig. Kp_{50}: 175°. — Zersetzt sich schon beim Stehen an der Luft unter Bildung von Benzylchlorid. Mit Wasser entstehen arsenige Säure und Benzaldehyd oder Benzoesäure. Chlor erzeugt Benzylchlorid und Arsentrichlorid. Bewirkt auf der Haut schmerzhafte Blasen.

3. Arsine $C_8H_{11}As$.

1. ***4-Arsino-1-äthyl-benzol, 4-Äthyl-phenylarsin*** $C_8H_{11}As = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$.

Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsin $C_{24}H_{27}As = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Durch Zusetzen von 50 g Natrium zu einer Lösung von 111 g 4-Brom-1-äthyl-benzol (Bd. V, S. 355 und 42 g Arsentrichlorid in 500 g trocknem Äther (MICHAELIS, *A.* **321**, 226). — Krystalle (aus Äther — Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 132°.

Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $C_{24}H_{29}O_2As = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_3As(OH)_2$ und seine Salze s. S. 850.

Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_3AsS$ s. S. 850.

Methyl-tris-[4-äthyl-phenyl]-arsoniumjodid $C_{25}H_{30}IAs = (C_2H_5 \cdot C_6H_4)_3As(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsin und Methyljodid auf dem Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **321**, 227). — Krystalle. F: 126°.

2. ***4-Arsino-1.3-dimethyl-benzol, 4-Arsino-m-xylol, 2.4-Dimethyl-phenylarsin*** $C_8H_{11}As$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / AsH_2

Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin $C_{22}H_{23}As = [(CH_3)_2C_6H_3]_2As \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 46 g Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) und 77 g 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 374) in Äther mit 38 g Natrium unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **321**, 223). — Krystalle (aus Äther + Alkohol), Nädelchen (aus heißem Alkohol). Triklin. F: 99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen mit berechneten Mengen Salpetersäure (D: 1,2) im Einschlußrohr auf 110—170° Phenyl-bis-[2 oder 4-methyl-4 oder 2-carboxy-phenyl]-arsinoxyd (S. 856) und Phenyl-bis-[2.4-dicarboxy-phenyl]-arsinoxyd (S. 856). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht [3-Nitro-phenyl]-bis-[x-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd (S. 851). Verbindet sich nur sehr schwer mit Schwefel. — $C_{22}H_{23}As + HgCl_2$. Nädelchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 224°. — $2C_{22}H_{23}As + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. Schmilzt bei etwa 300° unter Zersetzung.

Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{22}H_{23}OAs$ $[(CH_3)_2C_6H_3]_2As(C_6H_5):O$. sein Hydrat und dessen Salze s. S. 850.

Methyl-phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_{23}H_{27}OAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_2As(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin und Methyljodid auf dem Wasserbade; man zersetzt es in alkoh. Lösung mit Silberoxyd (MICHAELIS, *A.* **321**, 225). — Krystalle. F: 122°. — Jodid $C_{23}H_{26}As \cdot I$. Weiße Krystalle. F: 184°.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin $C_{24}H_{27}As = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As$. *B.* Aus 20 g Arsentrichlorid und 61 g 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 374) in äther. Lösung mit 30 g Natrium (MICHAELIS, *A.* **321**, 220). — Durchsichtige Prismen (aus Alkohol + Petroläther). F: 166°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther, schwerer in Alkohol. — $C_{24}H_{27}As + HgCl_2$. F: 257°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{24}H_{27}OAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3AsO$ und sein Hydrat s. S. 851.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3AsS$ s. S. 851.

Methyl-tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_{25}H_{31}OAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin (s. o.) mit Methyljodid auf dem Wasserbade (M., *A.* **321**, 221). — Chlorid. Emailleartige Masse. — Jodid $C_{25}H_{30}As \cdot I$. Krystalle. F: 179°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. — Chloroplatinat $2C_{25}H_{30}As \cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune Krystalle. F: 245°.

As.As-Dichlor-2.4-dimethyl-phenylarsin, [2.4-Dimethyl-phenyl]-dichlorarsin, [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid $C_8H_9Cl_2As = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) auf Arsentrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur (MICHAELIS, *A.* **320**, 330). Beim Erhitzen von Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin (s. o.) mit Arsentrichlorid im geschlossenen Rohre auf 240° (M.). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 42—43°. Kp: 278°; Kp_{320}: 215°. — Wird durch Brom unter Bildung von Dibromxylol, Arsentrichlorid und Bromwasserstoff zerlegt.

3. ***2-Arsino-1.4-dimethyl-benzol, eso-Arsino-p-xylol, 2.5-Dimethyl-phenylarsin*** $C_8H_{11}As$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot AsH_2$ / CH_3

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-arsin $C_{24}H_{27}As = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As$. *B.* Analog der des Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsins (s. o.) aus 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 385) (MICHAELIS, *A.* **321**, 222). — Weiße Prismen (aus Alkohol + Petroläther und etwas Benzol). F: 157°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol und Petroläther. Verbindet sich weder mit Schwefel noch mit Äthyljodid. — $C_{24}H_{27}As + HgCl_2$. F: 236°.

Methyl-tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_{25}H_{31}OAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-arsin (s. o.) und Methyljodid auf dem Wasserbad (M., *A.* **321**, 222). — Jodid $C_{25}H_{30}As \cdot I$. Weiße tafelförmige Krystalle. F: 175°. — Chloroplatinat $2C_{25}H_{30}As \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 250°.

As.As-Dichlor-2.5-dimethyl-phenylarsin, [2.5-Dimethyl-phenyl]-dichlorarsin, [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid $C_8H_9Cl_2As = (CH_3)_2C_6H_3\cdot AsCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) auf Arsentrichlorid (M., *A.* **320**, 336). Beim Erhitzen von Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-arsin (S. 837) mit der 5-fachen Menge Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 230° (M.). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 63°. Kp: 285°.

As.As-Dijod-2.5-dimethyl-phenylarsin, [2.5-Dimethyl-phenyl]-dijodarsin, [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsendijodid $C_8H_9I_2As = (CH_3)_2C_6H_3\cdot AsI_2$. *B.* Beim Auflösen von [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd $(CH_3)_2C_6H_3\cdot AsO$ (S. 862) in erwärmter Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (M., *A.* **320**, 337). — Gelbe krystallinische Masse. F: 45°.

4. Arsine $C_9H_{13}As$.

1. ***4-Arsino-1-isopropyl-benzol, 4-Arsino-cumol, 4-Isopropyl-phenylarsin*** $C_9H_{13}As = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot AsH_2$.

Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsin $C_{27}H_{33}As = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3As$. *B.* Durch Eintragen von 30 g Natrium in eine Lösung von 40 g 4-Brom-1-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 395) und 12 g Arsentrichlorid in 300 ccm wasserfreiem Äther unter Kühlung (MICHAELIS, *A.* **321**, 235). — Farblose Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol. — $C_{27}H_{33}As + HgCl_2$. Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 243°.

Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3AsO$ und Salze s. S. 851.

Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{27}H_{33}SAs = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3AsS$ s. S. 852.

Methyl-tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsoniumjodid $C_{28}H_{36}IAs = [(CH_3)_2\cdot CH\cdot C_6H_4]_3As(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsin (s. o.) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **321**, 237). — Weiße Krystalle. F: 103°.

Äthyl-tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsoniumjodid $C_{29}H_{38}IAs = [(CH_3)_2\cdot CH\cdot C_6H_4]_3As(C_2H_5)I$. *B.* Aus Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsin und Äthyljodid (M., *A.* **321**, 238). — Krystalle. F: 138°.

As.As-Dichlor-4-isopropyl-phenylarsin, [4-Isopropyl-phenyl]-dichlorarsin, [4-Isopropyl-phenyl]-arsendichlorid $C_9H_{11}Cl_2As = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsin mit Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 170° (M., *A.* **320**, 340). — Beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{30}: 170°.

2. ***5-Arsino-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Arsino-pseudocumol, 2.4.5-Trimethyl-phenylarsin*** $C_9H_{13}As$, s. nebenstehende Formel.

CH3 · CH3 · H2As · CH3

Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin $C_{24}H_{27}As = [(CH_3)_3C_6H_2]_2As\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von 30 g Natrium auf 30 g Phenylarsendichlorid $C_6H_5\cdot AsCl_2$ und 53,5 g 5-Brom-pseudocumol (Bd. V, S. 403) in 300 ccm wasserfreiem Äther (MICHAELIS, *A.* **321**, 229). — F: 138,5°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und den meisten organischen Lösungsmitteln. — $C_{24}H_{27}As + HCl + AuCl_3$. Fast farblose Krystalldrusen. F: 177°. — $C_{24}H_{27}As + HgCl_2$. Blättchen (aus heißem Eisessig). F: 233°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig. — $2C_{24}H_{27}As + 2HCl + PtCl_4$. Kryställchen. F: 287°. Etwas löslich in heißem Alkohol, leicht in Chloroform.

Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{24}H_{27}OAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_2As(C_6H_5):O$, sein Hydrat und dessen Salze s. S. 852.

Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_2As\cdot(C_6H_5):S$ s. S. 852.

Methyl-phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_{25}H_{31}OAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_2As(CH_3)(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin mit Methyljodid auf dem Wasserbad; man zersetzt in alkoh. Lösung mit Silberoxyd (MICHAELIS, *A.* **321**, 232). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 147° und schmilzt bei 151°. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 130° in Methylalkohol und Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin. — Chlorid. Krystalle. F: 192°. — Jodid $C_{25}H_{30}As\cdot I$. F: 179°. — Chloroplatinat. F: 266,5°.

Äthyl-phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsoniumjodid $C_{26}H_{32}IAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_2As(C_2H_5)(C_6H_5)I$. *B.* Aus Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin und Äthyljodid (M., *A.* **321**, 232). — Farblose Krystalle (aus heißem Wasser). F: 189°.

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin $C_{27}H_{33}As = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As$. *B.* Beim längeren Erwärmen von 5-Brom-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 403) mit Arsentrichlorid und Natrium

in Äther auf dem Wasserbade (M., *A.* **321**, 227). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 223°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Petroläther, sehr leicht in warmem Benzol. — Verbindet sich weder mit Schwefel noch mit Methyljodid.

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_3AsO$, sein Hydrat und dessen Salze s. S. 852.

As.As-Dichlor-2.4.5-trimethyl-phenylarsin, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-dichlorarsin, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-arsendichlorid $C_9H_{11}Cl_2As = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot AsCl_2$. *B.* Man erhitzt 5 g Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 838) mit 20 g Arsentrichlorid 48 Stunden im geschlossenen Rohr auf 200° und fraktioniert unter 30 mm Druck (MICHAELIS, *A.* **320**, 339). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 82,5°.

3. ***2-Arsino-1.3.5-trimethyl-benzol, eso-Arsino-mesitylen, 2.4.6-Trimethyl-phenylarsin*** $C_9H_{13}As$, s. nebenstehende Formel.

CH₃ / ·AsH₂ / CH₃· ·CH₃

Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsin $C_{27}H_{33}As = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As$. *B.* Durch Einw. von 20 g Natrium auf 30 g 2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 408) und 9 g Arsentrichlorid in trocknem Äther auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **321**, 238). — Prismatische Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 170°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Petroläther, schwerer in Alkohol und in Eisessig.

Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_3AsO$ und Salze s. S. 853.

Methyl-tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_{28}H_{37}OAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsin (s. o.) mit Methyljodid auf dem Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **321**, 240). — Chlorid $C_{28}H_{36}As \cdot Cl$. Flachprismatische Krystallaggregate (aus Alkohol). F: 192°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{28}H_{36}As \cdot I$. Weiße Prismen (aus Wasser). F: 186°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Chloroplatinat $2C_{28}H_{36}As \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 237°.

5. **4-Arsino-1-tert.-butyl-benzol, 4-tert.-Butyl-phenylarsin** $C_{10}H_{15}As = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2$.

Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-arsin[1]) $C_{30}H_{39}As = [(CH_3)_3C \cdot C_6H_4]_3As$. *B.* Man führt tert.-Butyl-benzol (Bd. V, S. 415) durch Bromieren in Gegenwart von Jod in 4-Brom-1-tert.-butyl-benzol (F: 13°; Kp: 230°) über und kocht dieses in Benzol mit Arsentrichlorid und Natrium (MICHAELIS, *A.* **321**, 241). — Weiße Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 235°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äther und Alkohol. Liefert ziemlich beständige, hochschmelzende Verbindungen mit Halogenen. Verbindet sich nicht mit Schwefel.

Methyl-tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-arsoniumhydroxyd $C_{31}H_{43}OAs = [(CH_3)_3C \cdot C_6H_4]_3As(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-arsin und Methyljodid (M., *A.* **321**, 242). — Das aus dem Jodid entstehende Hydroxyd bildet rhomboederähnliche Krystalle mit $4H_2O$. F: 136°. — Jodid. Zersetzt sich bei 125°.

As.As-Dichlor-4-tert.-butyl-phenylarsin, [4-tert.-Butyl-phenyl]-dichlorarsin, [4-tert.-Butyl-phenyl]-arsendichlorid $C_{10}H_{13}Cl_2As = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[4-tert.-butyl-phenyl]-arsin mit Arsentrichlorid auf 200° (M., *A.* **320**, 341). — Farblose, bei starker Abkühlung nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{20}: 175—180°.

2. Monoarsine $C_nH_{2n-11}As$.

Arsine $C_{10}H_9As$.

1. ***1-Arsino-naphthalin, α-Naphthylarsin*** $C_{10}H_9As = C_{10}H_7 \cdot AsH_2$.

Tri-α-naphthyl-arsin $C_{30}H_{21}As = (C_{10}H_7)_3As$. *B.* Durch Einw. von 20 g Natrium auf 51 g α-Brom-naphthalin und 15 g Arsentrichlorid in wasserfreiem Äther, anfangs bei gewöhnlicher, später bei Wasserbadtemperatur (MICHAELIS, *A.* **321**, 242). — Weiße Prismen (aus Benzol + Alkohol) oder Täfelchen (aus Benzol). F: 252°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol, schwer in Chloroform, sehr wenig in Äther und Alkohol,

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von TSCHITSCHIBABIN, ELGASIN, LENGOLD, *Bl.* [4] **43**. 238.

unlöslich in Petroläther. — Liefert mit Chlor Tri-α-naphthyl-arsintetrachlorid $(C_{10}H_7)_3AsCl_4$ (S. 853). Gibt, in Benzollösung bei Gegenwart von Alkohol mit 2 At.-Gew. Brom versetzt. Tri-α-naphthyl-arsinoxyd-hydrobromid $(C_{10}H_7)_3As(OH)Br$ (S. 853), liefert mit überschüssigem Brom in Chloroformlösung Tri-α-naphthyl-arsintetrabromid $(C_{10}H_7)_3AsBr_4$ (S. 853). Gibt mit Quecksilberchlorid keine Doppelverbindung und verbindet sich nicht mit Alkylhalogeniden.

Tri-α-naphthyl-arsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$, sein Hydrat und dessen Salze s. S. 853.

As.As-Dichlor-α-naphthylarsin, α-Naphthyl-dichlorarsin, α-Naphthyl-arsendichlorid $C_{10}H_7Cl_2As = C_{10}H_7 \cdot AsCl_2$. *B.* Aus Di-α-naphthyl-quecksilber (S. 949) und Arsentrichlorid (KELBE, *B.* **11**, 1503). Bei 40-stündigem Erhitzen von Tri-α-naphthyl-arsin mit 20 Tln. Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 270° (MICHAELIS, *A.* **320**, 342). — Weiße Krystalle (aus Alkohol oder Petroläther). F: 63° (M., SCHULTE, *B.* **15**, 1954; M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol (M., SCH.).

2. ***2-Arsino-naphthalin, β-Naphthylarsin*** $C_{10}H_9As = C_{10}H_7 \cdot AsH_2$.

Tri-β-naphthyl-arsin $C_{30}H_{21}As = (C_{10}H_7)_3As$. *B.* Analog der des Tri-α-naphthyl-arsins aus β-Brom-naphthalin (MICHAELIS, *A.* **321**, 246). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 165°. Leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer in Äther und heißem Eisessig. — $C_{30}H_{21}As + HgCl_2$. Blättchen (aus heißem Eisessig). F: 247°.

Tri-β-naphthyl-arsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$ s. S. 853.

Tri-β-naphthyl-arsinsulfid $C_{30}H_{21}SAs = (C_{10}H_7)_3AsS$ s. S. 853.

As.As-Dichlor-β-naphthylarsin, β-Naphthyl-dichlorarsin, β-Naphthyl-arsendichlorid $C_{10}H_7Cl_2As = C_{10}H_7 \cdot AsCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von 15 g Di-β-naphthyl-quecksilber mit 100 g Arsentrichlorid (MICHAELIS, *A.* **320**, 342). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 69°. Schwer löslich in Petroläther, leichter in Äther, Benzol und Alkohol.

B. Oxy-arsine.

(Verbindungen, die zugleich Phenole bezw. Alkohole und Arsine sind.)

Arsine der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Arsine des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

Tris-[4-methoxy-phenyl]-arsin $C_{21}H_{21}O_3As = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Beim Eintragen von 20 g Natrium in ein Gemisch aus 50 g 4-Brom-anisol (Bd. VI, S. 199), 30 g Arsentrichlorid und etwas Essigester, vermischt mit dem 4-fachen Volumen Äther (MICHAELIS, WEITZ, *B.* **20**, 49). — Würfelartige Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol. — Nimmt schwer Chlor und Brom auf. Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,56) zunächst Anisol und ein öliges Produkt (Bis-[4-methoxy-phenyl]-arsenjodid ?), das beim Erwärmen mit Natronlauge Bis-[bis-(4-methoxy-phenyl)-arsen]-oxyd (S. 854) liefert; bei längerem und höherem Erhitzen von Tris-[4-methoxy-phenyl]-arsin mit Jodwasserstoffsäure erfolgt Spaltung in Anisol und Arsentrijodid.

Tris-[4-äthoxy-phenyl]-arsin $C_{24}H_{27}O_3As = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch von 4-Brom-phenetol (Bd. VI, S. 199), Arsentrichlorid und etwas Essigester in Äther (M., W., *B.* **20**, 52). — F: 88—89°. Leicht löslich in Äther.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-chlorarsin, Bis-[4-methoxy-phenyl]-arsenchlorid $C_{14}H_{14}O_2ClAs = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2AsCl$ s. S. 853.

As.As-Dichlor-4-methoxy-phenylarsin, [4-Methoxy-phenyl]-dichlorarsin, [4-Methoxy-phenyl]-arsendichlorid $C_7H_7OCl_2As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Bei 24-stündigem Erhitzen von Tris-[4-methoxy-phenyl]-arsin (s. o.) mit einem großen Überschuß von Arsentrichlorid im geschlossenen Rohr auf 200° (MICHAELIS, WEITZ, *B.* **20**, 51). — Farblose Krystallmasse. F: 48°; Kp_{30}: 160° (MICHAELIS, *A.* **320**, 298); Kp_{117}: 230° (M., W.). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft (M., W.).

As.As-Dichlor-4-äthoxy-phenylarsin, [4-Äthoxy-phenyl]-dichlorarsin, [4-Äthoxy-phenyl]-arsendichlorid $C_8H_9OCl_2As = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[4-äthoxy-phenyl]-arsin (s. o.) mit einem großen Überschuß von Arsentrichlorid auf 220° (MICHAELIS, *A.* **320**, 299). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{28}: 198°. Liefert mit Chlor ein (nicht näher beschriebenes) festes Tetrachlorid.

2. Arsin des Benzylalkohols $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 428).

Dimethyl-phenyl-[α-oxy-benzyl]-arsoniumchlorid $C_{15}H_{18}OClAs = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot As(CH_3)_2(C_6H_5)Cl$ s. S. 829.

C. Oxo-arsine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Arsine sind.)

Triphenylphenacylarsoniumhydroxyd $C_{26}H_{23}O_2As = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot As(C_6H_5)_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von Triphenylarsin (S. 828) und ω-Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) auf dem Wasserbad (MICHAELIS, *A.* **321**, 178). — Das Bromid gibt in wäßr. Lösung mit Natronlauge oder Sodalösung die Cycloform des Triphenylphenacylarsoniumhydroxyds (s. u.). — Salze. Chlorid $C_{26}H_{22}OAs \cdot Cl$. F: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Bromid $C_{26}H_{22}OAs \cdot Br$. Nädelchen (aus Wasser). F: 178°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{26}H_{22}OAs \cdot I$. F: 157°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Nitrat $C_{26}H_{22}OAs \cdot O \cdot NO_2$. Nädelchen. F: 184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. F: 191°.

Cycloform des Triphenylphenacylarsoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-β-phenyl-äthyl]-triphenyl-arsoniumhydroxyds $C_{26}H_{23}O_2As = C_6H_5 \cdot C(OH) \lt {}^{CH_2}_{O} \gt As(C_6H_5)_3$. *B.* Beim Behandeln des Triphenylphenacylarsoniumbromids (s. o.) mit Natronlauge oder Sodalösung (M., *A.* **321**, 178). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tri-p-tolyl-phenacyl-arsoniumhydroxyd $C_{29}H_{29}O_2As = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot As(C_6H_4 \cdot CH_3)_3 \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) und ω-Chlor-acetophenon (Bd. VII, S. 282) auf 85° (M., *A.* **321**, 210). — Das Chlorid gibt in wäßr. Lösung mit Natronlauge oder Sodalösung die Cycloform des Tri-p-tolyl-phenacyl-arsoniumhydroxyds (s. u.). — Salze. Chlorid $C_{29}H_{28}OAs \cdot Cl$. Nadeln (aus Äther-Alkohol). F: 159°. — Bromid. F: 182°. — Jodid. F: 148°. — Chloroplatinat $2C_{29}H_{28}OAs \cdot Cl + PtCl_4$. Gelblichrote Nädelchen. F: 205°.

Cycloform des Tri-p-tolyl-phenacyl-arsoniumhydroxyds, inneres Anhydrid des [β.β-Dioxy-β-phenyl-äthyl]-tri-p-tolyl-arsoniumhydroxyds $C_{29}H_{29}O_2As = C_6H_5 \cdot C(OH) \lt {}^{CH_2}_{O} \gt As(C_6H_4 \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Behandeln von Tri-p-tolyl-phenacyl-arsoniumchlorid (s. o.) mit Alkalilauge oder Sodalösung (M., *A.* **321**, 210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

D. Carboxy-arsine.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Arsine sind.)

Arsine der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Trimethyl-[4-carboxy-phenyl]-arsoniumhydroxyd, Arsoniumbase des Trimethylarsen-p-benzbetains $C_{10}H_{15}O_3As = (CH_3)_3As(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid wird erhalten, wenn man Trimethyl-p-tolyl-arsoniumchlorid mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bei 50° bis zur völligen Entfärbung behandelt, die vom Braunstein abfiltrierte Lösung mit Salzsäure übersättigt, die saure Lösung zur Trockne eindampft, den Rückstand mit absol. Alkohol auszieht und die Lösung eindampft (MICHAELIS, *A.* **320**, 314). — Das Chlorid gibt beim Behandeln der wäßr. Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat und Eindampfen der erhaltenen Lösung das Trimethylarsen-p-benzbetain (S. 842). — Salze. Chlorid $C_{10}H_{14}O_2As \cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen über 400°, ohne vorher zu schmelzen, in Kohlendioxyd und Trimethylphenylarsoniumchlorid. — Bromid $C_{10}H_{14}O_2As \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 270°, ohne zu schmelzen. — Nitrat $C_{10}H_{14}O_2As \cdot O \cdot NO_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 230°. — Chloroaurat $C_{10}H_{14}O_2As \cdot Cl$

$+AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 198°. — Chloroplatinat $2C_{10}H_{14}O_2As\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelbe Nädelchen. F: 255°.

Inneres Anhydrid, Trimethylarsen-p-benzbetain $C_{10}H_{13}O_2As$ = $(CH_3)_3As<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}>CO$. *B.* Man behandelt Trimethyl-[4-carboxy-phenyl]-arsoniumchlorid in wäßr. Lösung mit einem Überschuß von Natriumcarbonat, dampft die erhaltene Lösung ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus (M., *A.* **320**, 315). — Tafeln mit $2^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. — Zerfällt beim längeren Kochen mit alkoh. Kalilauge in Trimethylarsinoxyd (Bd. IV, S. 608) und Benzoesäure.

Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsin, 4-Diäthylarsino-benzoesäure $C_{11}H_{15}O_2As$ = $(C_2H_5)_2As\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxydhydrochlorid $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot As(C_2H_5)_2(OH)Cl$ (S. 854) mit Zinn und Salzsäure (M., *A.* **320**, 308). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt mit den Halogenen die entsprechenden (nicht in reinem Zustand erhaltenen) *Dihalogenide* $(C_2H_5)_2(HO_2C\cdot C_6H_4)AsHalg_2$. *Die Metallsalze der* 4-Diäthylarsino-benzoesäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich. — $Ba(C_{11}H_{14}O_2As)_2$. Weißer Niederschlag. — $Pb(C_{11}H_{14}O_2As)_2$. Weiß. Unlöslich. — $C_{11}H_{15}O_2As + HgCl_2$. Krystallblättchen. F: 171—172°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $C_{11}H_{17}O_4As$ = $(C_2H_5)_2As(OH)_2\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. Salze hiervon s. S. 854.

Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinsulfid $C_{11}H_{15}O_2SAs$ = $(C_2H_5)_2AsS\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ s. S. 855.

Methyl-diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsoniumjodid $C_{12}H_{18}O_2IAs$ = $(C_2H_5)_2AsI(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Aus 4-Diäthylarsino-benzoesäure (s. o.) und Methyljodid bei längerem Erhitzen im Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **320**, 311). — Nadeln (aus Alkohol), die sich am Licht leicht gelb färben. F: 131°.

Triäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsoniumhydroxyd, Arsoniumbase des Triäthylarsen-p-benzbetains $C_{13}H_{21}O_3As$ = $(C_2H_5)_3As(OH)\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Das Chlorid wird erhalten, wenn man Triäthyl-p-tolyl-arsoniumchlorid mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung bei 50° bis zur völligen Entfärbung behandelt, die vom Braunstein abfiltrierte Lösung mit Salzsäure übersättigt, die saure Lösung zur Trockne eindampft, den Rückstand mit absol. Alkohol auszieht und die Lösung eindampft (MICHAELIS, *A.* **320**, 311). — Das Chlorid gibt beim Behandeln der wäßr. Lösung mit überschüssigem Natriumcarbonat und Eindampfen der erhaltenen Lösung das Triäthylarsen-p-benzbetain (s. u.). — Salze. Chlorid $C_{13}H_{20}O_2As\cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser). Sehr hygroskopisch. — Pikrat $C_{13}H_{20}O_2As\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 155°. — Chloroaurat $C_{13}H_{20}O_2As\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem. — Chloroplatinat $2C_{13}H_{20}O_2As\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 225°.

Inneres Anhydrid, Triäthylarsen-p-benzbetain $C_{13}H_{19}O_2As$ = $(C_2H_5)_3As<\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4}{O}>CO$. *B.* Man versetzt eine Lösung des Triäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsoniumchlorids (s. o.) mit Natriumcarbonat im Überschusse, dampft ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus (M., *A.* **320**, 313). — Krystallinische Masse oder tafelförmige, äußerst hygroskopische Krystalle. — Wird erst bei längerem Kochen mit konz. Kalilauge in Benzoesäure und Triäthylarsinoxyd (Bd. IV, S. 609) gespalten.

Diphenyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd $C_{19}H_{15}O_3As$ = $(C_6H_5)_2AsO\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ und ähnliche Verbindungen s. S. 855.

Phenyl-bis-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd $C_{20}H_{15}O_5As$ = $C_6H_5\cdot AsO(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$ s. S. 855.

Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsin, Triphenylarsin-tricarbonsäure-(4.4'.4''), p.p'.p''-Arsentribenzoesäure $C_{21}H_{15}O_6As$ = $As(C_6H_4\cdot CO_2H)_3$. *B.* Wird in geringer Ausbeute erhalten, wenn man Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrat (S. 855) mit konz. Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas rotem Phosphor erhitzt, filtriert, das Filtrat mit Soda neutralisiert und nach dem Einengen mit Salzsäure fällt (LA COSTE, *A.* **208**, 30). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei hoher Temperatur. Leicht löslich in heißem Äther. — $Na_3C_{21}H_{12}O_6As + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $Ag_3C_{21}H_{12}O_6As$. Voluminöser, gelblicher Niederschlag.

Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd $C_{21}H_{15}O_7As$ = $(HO_2C\cdot C_6H_4)_3AsO$ und sein Hydrat $C_{21}H_{17}O_8As$ = $(HO_2C\cdot C_6H_4)_3As(OH)_2$ s. S. 855.

4-Dichlorarsino-benzoesäure, [4-Carboxy-phenyl]-arsendichlorid $C_7H_5O_2Cl_2As = Cl_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen einer äther. Lösung von [4-Carboxy-phenyl]-arsendijodid (s. u.) mit frisch gefälltem trocknem Silberchlorid auf 100° (LA COSTE, *A.* **208**, 16). Man löst 4-Carboxy-phenylarsinsäure (S. 876) in Phosphortrichlorid; aus dem Reaktionsprodukt destilliert man überschüssiges Phosphortrichlorid ab, löst den Rückstand in Benzol und fügt unter Abkühlung tropfenweise Wasser hinzu bis zur Zersetzung von Phosphoroxychlorid; die benzolische Lösung wird mit Calciumchlorid entwässert; nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzols krystallisiert beim Erkalten [4-Carboxy-phenyl]-arsendichlorid (LA C., *A.* **208**, 16). — Nadeln (aus Benzol). F: 157—158°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Bis-[4-carboxy-phenyl]-jodarsin, Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsenjodid $C_{14}H_{10}O_4IAs = (HO_2C \cdot C_6H_4)_2AsI$ s. S. 855.

4-Dijodarsino-benzoesäure, [4-Carboxy-phenyl]-arsendijodid $C_7H_5O_2I_2As = I_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Carboxy-phenylarsinsäure (S. 876) mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor (LA COSTE, *A.* **208**, 13). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 172° (BERTHEIM, *B.* **41**, 1857), 168—169° (BLICKE, POWERS, WEBSTER, *Am. Soc.* **54** [1932], 2946). Leicht löslich in Alkohol und Äther (LA C.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Jodwasserstoff und 4-Carboxy-phenylarsinigsäure (S. 864) (LA C.).

E. Amino-arsine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Arsine sind.)

Arsine der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Arsine des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

Bis-[3-nitro-phenyl]-[3-amino-phenyl]-arsin $C_{18}H_{14}O_4N_3As = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot As(C_6H_4 \cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Tris-[3-nitro-phenyl]-arsin (S. 831) in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **321**, 185). — Grauweißes Pulver. F: 205°. Besitzt keine basischen Eigenschaften.

Tris-[3-amino-phenyl]-arsin $C_{18}H_{18}N_3As = (H_2N \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Tris-[3-nitro-phenyl]-arsinoxyd (S. 847) in Eisessig mit Zinn und konz. Salzsäure (PHILIPS, *B.* **19**, 1034; MICHAELIS, *A.* **321**, 183). — Ist, frisch gefällt, weiß, färbt sich aber, namentlich an der Luft, rasch grau und ist darum nicht rein zu erhalten (M.). — Schmilzt bei etwa 176° (PH.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (PH.). — $C_{18}H_{18}N_3As + 3HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PH.). — $2C_{18}H_{18}N_3As + 3H_2SO_4$. Luftbeständige Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in verd. Salzsäure (M.). — $2C_{18}H_{18}N_3As + 6HCl + 3PtCl_4$. Gelber Niederschlag (PH.).

Tris-[3-acetamino-phenyl]-arsin $C_{24}H_{24}O_3N_3As = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[3-amino-phenyl]-arsin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (PHILIPS, *B.* **19**, 1035; MICHAELIS, *A.* **321**, 184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (M.). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (PH.).

Tris-[3-benzamino-phenyl]-arsin $C_{39}H_{30}O_3N_3As = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_3As$. *B.* Beim Lösen von Tris-[3-amino-phenyl]-arsin (s. o.) in heißem Benzoylchlorid (MICHAELIS, *A.* **321**, 184). — Krystallinisches Pulver. F: 271°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Tris-[4-amino-phenyl]-arsinoxyd $C_{18}H_{18}ON_3As = (H_2N \cdot C_6H_4)_3AsO$ s. S. 857.

Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-arsin $C_{24}H_{30}N_3As = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3As$. *B.* Man vermischt Arsentrichlorid mit Dimethylanilin, gießt die erkaltete Masse in Wasser und fällt die filtrierte Lösung durch Natronlauge (MICHAELIS, RABINERSON, *A.* **270**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in verd. Säuren.

Bis-[4-amino-phenyl]-[4-anilino-phenyl]-arsin $C_{24}H_{22}N_3As = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. *B.* Entsteht neben Tris-[4-amino-phenyl]-arsinoxyd (S. 857), wenn man 750 g Anilin in 250 g Benzol mit einer Lösung von 150 g Arsentrichlorid in 250 g Benzol kocht, auf das Reaktionsprodukt mehrere Wochen Feuchtigkeit einwirken läßt und es dann

mit Sodalösung behandelt (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **95**, 1474). — Nadelbüschel (aus Benzol). F: 189°. — Gibt eine bei 221—222° schmelzende Dibenzoylverbindung.

As.As-Dichlor-4-dimethylamino-phenylarsin, [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorarsin, [4-Dimethylamino-phenyl]-arsendichlorid $C_8H_{10}NCl_2As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man eine gesättigte Lösung von [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ (S. 865) in verd. Salzsäure herstellt und diese mit konz. Salzsäure versetzt (MICHAELIS, RABINERSON, *A.* **270**, 142; vgl. auch MICHAELIS, *B.* **41**, 1514). — $C_8H_{10}NCl_2As + HCl$. Nadeln. F: 116°. Leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, sehr schwer löslich in konz. Salzsäure.

As.As-Dichlor-4-diäthylamino-phenylarsin, [4-Diäthylamino-phenyl]-dichlorarsin, [4-Diäthylamino-phenyl]-arsendichlorid $C_{10}H_{14}NCl_2As = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn man eine gesättigte Lösung von 4-Diäthylamino-phenylarsenoxyd (S. 865) in verd. Salzsäure herstellt und diese mit konz. Salzsäure versetzt (M., R., *A.* **270**, 147). — $C_{10}H_{14}NCl_2As + HCl$. Nadeln. F: 139°. Sehr leicht löslich in Wasser.

As.As-Dibrom-4-dimethylamino-phenylarsin, [4-Dimethylamino-phenyl]-dibromarsin, [4-Dimethylamino-phenyl]-arsendibromid $C_8H_{10}NBr_2As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsBr_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Auflösen von 4-Dimethylamino-phenylarsenoxyd (S. 865) in konz. Bromwasserstoffsäure (M., R., *A.* **270**, 142). — $C_8H_{10}NBr_2As + HBr$. Krystalle (aus Alkohol + Äther).

As.As-Dijod-3-nitro-4-amino-phenylarsin, [3-Nitro-4-amino-phenyl]-dijodarsin, [3-Nitro-4-amino-phenyl]-arsendijodid $C_6H_5O_2N_2I_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Jodwasserstoffsäure auf 3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure (S. 881) bei gelinder Wärme (MAMELI, *C.* **1909** II, 1856). — F: 96°.

NH_2 / NO_2 / AsI_2

2. Arsine des 2-Amino-toluols (o-Toluidins) $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 772).

Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-arsin $C_{21}H_{24}N_3As = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_3As$. *B.* Bei der Reduktion von Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsinoxyd (S. 849) in Eisessig mit Zinn und konz. Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **321**, 213). — Luftbeständige Prismen (aus Alkohol). F: 198°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, kaum löslich in Äther und Wasser. — $C_{21}H_{24}N_3As + 3HCl$. Nädelchen. — $2C_{21}H_{24}N_3As + 3H_2SO_4$. Krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{21}H_{24}N_3SAs = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_3AsS$ s. S. 858.

Tris-[3-acetamino-4-methyl-phenyl]-arsin $C_{27}H_{30}O_3N_3As = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)]_3As$. *B.* Aus Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-arsin (s. o.) und Essigsäureanhydrid (M., *A.* **321**, 214). — Krystalle (aus Alkohol). F: 228°.

Methyl-tris-[3-dimethylamino-4-methyl-phenyl]-arsoniumjodid $C_{28}H_{39}N_3IAs = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_3As(CH_3)I$. *B.* Aus Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-arsin (s. o.) beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid am Rückflußkühler (M., *A.* **321**, 215). — Weißes Pulver. Schmilzt unscharf bei 135°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

As.As-Dichlor-4-dimethylamino-3-methyl-phenylarsin, [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-dichlorarsin, [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsendichlorid $C_9H_{12}NCl_2As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsCl_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Hinzufügen von konz. Salzsäure zu einer konz. Lösung von [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyd (S. 867) in verd. Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **320**, 319). — $C_9H_{12}NCl_2As + HCl$. Nädelchen. F: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser und verd. Salzsäure, fast unlöslich in konz. Salzsäure. Verliert im Exsiccator leicht Salzsäure.

As.As-Dibrom-4-dimethylamino-3-methyl-phenylarsin, [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-dibromarsin, [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsendibromid $C_9H_{12}NBr_2As = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsBr_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Hinzufügen von konz. Bromwasserstoffsäure zu einer konz. Lösung von [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyd (S. 867) in verd. Bromwasserstoffsäure (M., *A.* **320**, 320). — $C_9H_{12}NBr_2As + HBr$. Tafeln. F: 168°.

2. Hydroxyarsine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot As^{V}H_2O$.]

A. Hydroxyarsino-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Mono-hydroxyarsine $C_nH_{2n-5}OAs$.

1. Phenylhydroxyarsin, Phenylarsinoxyd $C_6H_7OAs = C_6H_5 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot AsH_2O$.

Diäthylphenylarsindichlorid $C_{10}H_{15}Cl_2As = (C_2H_5)_2(C_6H_5)AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Diäthylphenylarsin (S. 826) (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 212). — Krystalle.

Diphenylhydroxyarsin, Diphenylarsenhydroxyd $C_{12}H_{11}OAs = (C_6H_5)_2As \cdot OH$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)_2As \cdot Ac$. — Diphenylchlorarsin, Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ beim Erhitzen von Arsentrichlorid mit Diphenylquecksilber (S. 946) auf 200—210° (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 215). Bei der Destillation von Triphenylarsindichlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$ (S. 846) unter 13—14 mm Druck (M., *A.* **321**, 142). Beim mehrstündigen Erhitzen von Diphenylquecksilber mit überschüssigem Phenylarsendichlorid über 320° (LA C., M., *A.* **201**, 221). Beim Behandeln von Bis-[diphenylarsen]-oxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ (s. u.) mit heißer alkoholischer Salzsäure (M., *A.* **321**, 142). — *Darst.* Man erhitzt 230 g Phenylarsendichlorid zum Sieden, trägt 50 g Diphenylquecksilber ein und kocht einige Zeit; nach dem Erkalten und Absetzen des Niederschlages gießt man die Flüssigkeit ab, destilliert und behandelt das wiedergewonnene Phenylarsendichlorid nochmals in derselben Weise mit 50 g Diphenylquecksilber; schließlich werden die vereinigten Flüssigkeiten fraktioniert (MICHAELIS, LINK, *A.* **207**, 195; M., *A.* **321**, 141). — Krystallinische Masse. F: 39—40° (MORGAN, VINING, *Soc.* **117** [1920], 781). Siedet im CO_2-Strom unzersetzt bei 333° (M., *A.* **321**, 141); Kp_{13-14}: 230° (M., *A.* **321**, 142). D^{15}: 1,4223 (LA C., M., *A.* **201**, 222). Wird von Wasser nicht verändert und nicht gelöst; leicht löslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Ammoniak, wenig löslich in heißer Natronlauge (LA C., M., *A.* **201**, 222). — Wird von konz. Salpetersäure langsam zu Diphenylarsinigsäure $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$ (S. 859) oxydiert (LA C., M., *A.* **201**, 222). Durch Einw. von trocknem Chlorgas entsteht Diphenylarsentrichlorid $(C_6H_5)_2AsCl_3$ (S. 860) (LA C., M., *A.* **201**, 222). Beim Versetzen einer siedenden alkoholischen Lösung von Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ mit alkoh. Kalilauge bildet sich Bis-[diphenylarsen]-oxyd (LA C., M., *A.* **201**, 229). Gibt mit Dimethylzink in Benzol in Kohlendioxydatmosphäre Methyldiphenylarsin (S. 827) (M., LI., *A.* **207**, 199). Diphenylarsenchlorid wirkt auf die Haut stark reizend und ist giftig (M., *A.* **320**, 280). — Diphenylbromarsin, Diphenylarsenbromid $(C_6H_5)_2AsBr$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[diphenylarsen]-oxyd mit konz. Bromwasserstoffsäure im Einschlußrohr (LA C., M., *A.* **201**, 230). Krystallinische Masse. F: 54° (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54** [1921], 1458), 55—56° (POPE, TURNER, *Soc.* **117** [1920], 1452). Siedet im Kohlendioxydstrome nicht ganz unzersetzt bei 356° (LA C., M.). — Diphenyljodarsin, Diphenylarsenjodid $(C_6H_5)_2AsI$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenylarsin (S. 827) mit Jod in äther. Lösung im Einschlußrohr (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 48). Gelbe Krystalle. F: 40,5° (STEINKOPF, SCHWEN, *B.* **54** [1921], 1459).

Bis-[diphenylarsen]-oxyd $C_{24}H_{20}OAs_2 = [(C_6H_5)_2As]_2O$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer siedenden alkoholischen Lösung von Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (s. o.) mit frisch bereiteter alkoh. Kalilauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion der Flüssigkeit (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 229). Bei Einw. von Luft auf Diphenylarsin, neben Diphenylarsinigsäure $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$ (S. 859) (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 47). Man trägt in die äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid ¼ Mol.-Gew. Arsentrioxyd As_2O_3 ein, kocht noch ½ Stde., verdunstet einen Teil des Äthers, zersetzt vorsichtig mit Wasser und mit Essigsäure, trocknet die äther. Schicht mit Natriumsulfat und dampft ein (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **41**, 2767). — Nadeln (aus Äther). F: 90° (D., W.), 90—91° (S., K.), 91—92° (LA C., M.). — Liefert bei der Reduktion mit phosphoriger Säure H_3PO_3 Bis-diphenylarsen $(C_6H_5)_2As \cdot As(C_6H_5)_2$ (S. 886) (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* **15**, 1954). Bei der Einw. von trocknem Chlor entsteht das Anhydrid des Diphenylorthoarsinigsäure-dichlorids $[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$ (S. 859) (LA C., M.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure Diphenylarsenchlorid (M., *A.* **321**, 142). Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht Diphenylarsenbromid (LA C., M.).

Äthyldiphenylarsindichlorid $C_{14}H_{15}Cl_2As = (C_2H_5)(C_6H_5)_2AsCl_2$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Äthyldiphenylarsin (S. 827) (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 235). — Nadeln (aus Benzol). F: 137°. — Wird von Wasser leicht zersetzt unter Bildung von Salzsäure.

Triphenylarsinoxyd $C_{18}H_{15}OAs = (C_6H_5)_3AsO$ bezw. sein Hydrat $C_{18}H_{17}O_2As = (C_6H_5)_3As(OH)_2$ und Salze der Typen $(C_6H_5)_3As(OH)\cdot Ac$ und $(C_6H_5)_3AsAc_2$. *B.* Triphenylarsinoxyd-hydrat $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ entsteht: bei der Einw. von Ammoniak auf Triphenylarsindichlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$ (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 243; MICHAELIS, *A.* **321**, 164); beim Kochen von Triphenylarsindibromid mit Natronlauge (PHILIPS, *B.* **19**, 1032); beim Kochen der Verbindung von Triphenylarsin mit Quecksilberchlorid $(C_6H_5)_3As + HgCl_2$ (S. 828) mit Kalilauge (LA C., M., *A.* **201**, 241); durch Erhitzen von Triphenylarsin mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade, Verdünnen mit Wasser und Fällen der Lösung mit Kalilauge (M., *A.* **321**, 186). Triphenylarsinoxyd-hydrat geht beim Stehen über Schwefelsäure oder bei Erhitzung auf 105—110° in Triphenylarsinoxyd $(C_6H_5)_3AsO$ über (LA C., M., *A.* **201**, **244**). Bildungen der einzelnen Salze siehe bei diesen.

Triphenylarsinoxyd-hydrat $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ krystallisiert aus Wasser in Tafeln oder Nadeln; F: 115—116°; schwer löslich in Äther, mäßig in Wasser, leichter in Alkohol; Triphenylarsinoxyd $(C_6H_5)_3AsO$ schmilzt bei 189°; beide Verbindungen bilden mit Säuren leicht Salze (M., *A.* **321**, 164). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung von $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ entsteht Triphenylarsinsulfid $(C_6H_5)_3AsS$ (S. 847) (PH., *B.* **19**, 1032). Durch Zinn und Salzsäure erfolgt Reduktion zu Triphenylarsin (PH.).

Salze. Basisches salzsaures Salz, Triphenylarsinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5)_3As(OH)Cl$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf Triphenylarsin in käuflichem Chloroform (M., *A.* **321**, 162). Krystalle. F: 171°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Neutrales salzsaures Salz, Triphenylarsindichlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Triphenylarsin in trocknem Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 162; vgl. LA C., M., *A.* **201**, 242). Weißes krystallinisches Pulver. Beginnt bei 158° zu sintern und schmilzt bei 204—205°; leicht löslich in Alkohol und Wasser (M., *A.* **321**, 162). Zerfällt beim Erhitzen im Druckrohr auf 280° in Chlorbenzol und Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (LA C., M.). Geht schon durch Einw. der Luftfeuchtigkeit in das basische Salz $(C_6H_5)_3As(OH)Cl$ über (M., *A.* **321**, 162). Gibt mit gelbem Schwefelammon Triphenylarsinsulfid (LA C., M.). — Triphenylarsindibromid $(C_6H_5)_3AsBr_2$. *B.* Aus Triphenylarsin und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 163). Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff + Äther). Beginnt bei 165° zu sintern und ist bei 215° geschmolzen. Sehr leicht veränderlich. — Triphenylarsindibromiddijodid $(C_6H_5)_3AsBr_2I_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Triphenylarsin in Chloroform mit der entsprechenden Menge Brom und Jod (M., *A.* **321**, 164). Gelbrote Nadeln. F: 120—121°. — Triphenylarsintetrajodid $(C_6H_5)_3AsI_4$. *B.* Aus Triphenylarsin und Jod in wasserfreiem Lösungsmittel, z. B. Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 164). Stahlblaue Nadeln. F: 142—144°. — Triphenylarsinoxyd-chromat $(C_6H_5)_3As(OH)\cdot O\cdot CrO_3H$. *B.* Aus Triphenylarsinoxyd-hydrochlorid und Kaliumchromat in wäßr. Lösung (M., *A.* **321**, 165). Gelbroter Niederschlag. — Basisches Nitrat, Triphenylarsinoxyd-nitrat $(C_6H_5)_3As(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Triphenylarsinoxydhydrat $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ und Salpetersäure in wäßr. Lösung (PHILIPS, *B.* **19**, 1033; MICHAELIS, *A.* **321**, 165). — Nadeln. F: 160—161° (M.). Leicht löslich in Alkohol (PH.). — Neutrales Nitrat $(C_6H_5)_3As(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Durch Eindampfen von Triphenylarsinoxyd-hydrat oder Triphenylarsinoxyd mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade (M., *A.* **321**, 165). Krystalle. F: 99—100°. Wird durch Feuchtigkeit leicht verändert. — Chloroplatinat $3[(C_6H_5)_3As(OH)Cl] + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus HCl-haltigem Alkohol). F: 180—182° (M., *A.* **321**, 163).

Diphenylphenoxyarsin $C_{18}H_{15}OAs = (C_6H_5)_2As\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (S. 845) und Natriumphenolat in Xylol (MICHAELIS, *A.* **321**, 143). — Farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{15}: 230—231°. D^{11}: 1,3113. — Wird durch Wasser bei 100° in Phenol und Bis-[diphenylarsen]-oxyd (S. 845) gespalten. Addiert Halogen.

Bis-[3-nitro-phenyl]-hydroxyarsin, Bis-[3-nitro-phenyl]-arsenhydroxyd $C_{12}H_9O_5N_2As = (O_2N\cdot C_6H_4)_2As\cdot OH$ und seine Salze $(O_2N\cdot C_6H_4)_2As\cdot Ac$. — *B.* Man leitet Chlor in eine Suspension von Bis-[bis-(3-nitro-phenyl)-arsen] (S. 886) in Benzol, führt das entstandene (nicht rein isolierte) Bis-[3-nitro-phenyl]-arsentrichlorid durch Eintragen weiterer Mengen der Diarsenverbindung in das Bis-[3-nitro-phenyl]-arsenchlorid über und zerlegt dieses durch Kochen mit Wasser oder durch Einw. von Alkalien (MICHAELIS, *A.* **321**, 142, 145). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 149° (Braunfärbung). Reduziert Silbernitrat. Die Salze sind sehr unbeständig. — Bis-[3-nitro-phenyl]-chlorarsin, Bis-[3-nitro-phenyl]-arsenchlorid $(O_2N\cdot C_6H_4)_2AsCl$. Schwach gelbliche Nädelchen. F: 112° (M., *A.* **321**, 143). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther. — Bis-[3-nitro-phenyl]-bromarsin, Bis-[3-nitro-phenyl]-arsenbromid $(O_2N\cdot C_6H_4)_2AsBr$. Wasserhelle Blättchen. F: 93° (M., *A.* **321**, 143).

Tris-[3-nitro-phenyl]-arsinoxyd[1] $C_{18}H_{12}O_7N_3As = (O_2N \cdot C_6H_4)_3AsO$ und zugehöriges Salz $(O_2N \cdot C_6H_4)_3AsBr_2$. *B.* Tris-[3-nitro-phenyl]-arsinoxyd wird erhalten durch Behandeln von Triphenylarsin (S. 828) (MICHAELIS, *A.* **321**, 180) oder von Triphenylarsinoxydhydrat $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ (S. 846) (PHILIPS, *B.* **19**, 1033) mit Salpeterschwefelsäure und Eingießen in kaltes Wasser. — Schwach gelbgefärbte Krystalle (aus Eisessig + Alkohol). F: 254° (PH.; M.). Verpufft beim Erhitzen im Röhrchen (PH.). 100 g absol. Alkohol lösen bei Siedehitze 0,3823 g (M.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Eisessig (PH.). — Tris-[3-nitro-phenyl]-arsindibromid $(O_2N \cdot C_6H_4)_3AsBr_2$. *B.* Aus Tris-[3-nitro-phenyl]-arsin (S. 831) und Brom in Chloroform (M., *A.* **321**, 181). Rotgelber Niederschlag. F: 204°. Leicht löslich in Eisessig.

Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsinoxyd $C_{18}H_9O_7N_3Cl_3As = (O_2N \cdot C_6H_3Cl)_3AsO$ und Salze des Typus $(O_2N \cdot C_6H_3Cl)_3AsAc_2$. *B.* Das Oxyd wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von Tris-[3-nitro-phenyl]-arsin in Chloroform mit Chlor und Zerlegen des entstandenen Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsindichlorids mit konz. Kalilauge (MICHAELIS, *A.* **321**, 181, 182). — Krystallinische Masse. F: 257°. Schwer löslich in Alkohol. — Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsindichlorid $(O_2N \cdot C_6H_3Cl)_3AsCl_2$. *B.* s. beim Oxyd (s. o.) (M., *A.* **321**, 181). Krystalle. F: 228°. Fast unlöslich in Chloroform, leicht löslich in Eisessig. — Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsindibromid $(O_2N \cdot C_6H_3Cl)_3AsBr_2$. *B.* Aus Tris-[x-chlor-3-nitro-phenyl]-arsin (S. 831) und Brom in Chloroform (M., *A.* **321**, 182). Gelbes krystallinisches Pulver. F: 209°. Löslich nur in Eisessig.

Bis-[diphenylarsen]-sulfid $C_{24}H_{20}SAs_2 = [(C_6H_5)_2As]_2S$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Bis-[diphenylarsen]-oxyd (S. 845) oder, weniger vorteilhaft, Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (S. 845) (M., *A.* **321**, 145). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 67°. Sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol, Äther und Eisessig. — Wird durch konz. Salzsäure in Diphenylarsenchlorid umgewandelt.

Triphenylarsinsulfid $C_{18}H_{15}SAs = (C_6H_5)_3AsS$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Triphenylarsin mit Schwefel (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 244). Beim Kochen von Triphenylarsindichlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$ (S. 846) mit gelbem Schwefelammonium (LA C., M.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Triphenylarsinoxyd-hydrat (S. 846) (PHILIPS, *B.* **19**, 1032). — Nadeln. F: 162°; unlöslich in Wasser, Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem; unlöslich in Alkalisulfiden und in Säuren (LA C., M.).

Bis-[diphenylarsen]-disulfid $C_{24}H_{20}S_2As_2 = [(C_6H_5)_2As]_2S_2$. *B.* Man leitet in eine stark ammoniakalische Lösung von Diphenylarsinigsäure $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$ (S. 859) etwa 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff ein und übersättigt dann mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **321**, 154). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte Lösung von Diphenylarsinigsäure in Eisessig (M.). — Blättchen (aus heißem Alkohol). Sintert bei 60° und schmilzt bei 110°. Leicht löslich in gelbem Schwefelammonium.

Bis-[bis-(3-nitro-phenyl)-arsen]-sulfid $C_{24}H_{16}O_8N_4SAs_2 = [(O_2N \cdot C_6H_4)_2As]_2S$. *B.* Aus Bis-[bis-(3-nitro-phenyl)-arsen] $(O_2N \cdot C_6H_4)_2As \cdot As(C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ (S. 886) beim Kochen mit einer Lösung von Schwefel in Benzol (MICHAELIS, *A.* **321**, 146). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol + Alkohol). F: 156°.

2. Hydroxyarsine C_7H_9OAs.

1. ***m-Tolylhydroxyarsin, m-Tolylarsinoxyd*** $C_7H_9OAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsH_2O$.

Tri-m-tolyl-arsinoxyd $C_{21}H_{21}OAs = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3AsO$ und Salze des Typus $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3As(OH) \cdot Ac$. *B.* Tri-m-tolyl-arsinoxyd wird erhalten durch Erwärmen von Tri-m-tolylarsin (S. 832) mit überschüssigem Brom unter Wasser und darauffolgendes Kochen mit Natronlauge bis zur Entfärbung (MICHAELIS, *A.* **321**, 218). Vgl. auch die Bildung der Salze. — Krystallinische Masse. F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Basisches salzsaures Salz, Tri-m-tolyl-arsinoxyd-hydrochlorid $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3As$

[1]) Die 3-Stellung der Nitrogruppen ist als sehr wahrscheinlich anzusehen auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erfolgten Feststellungen über den Verlauf der Nitrierung des Triphenylphosphins und des Triphenylphosphinoxyds (vgl. CHALLENGER, WILKINSON, *Soc.* **125**, 2675) sowie des Triphenylstibins und des Triphenylstibinoxyds (vgl. MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **99**, 2289). Redaktion dieses Handbuchs.

(OH)Cl. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tri-m-tolyl-arsin in Tetrachlorkohlenstoff und Lösen des so entstandenen Tri-m-tolyl-arsindichlorids in kochendem Wasser (M., *A.* **321**, 202, 217). F: 205°. Unlöslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol. — Basisches bromwasserstoffsaures Salz, Tri-m-tolyl-arsinoxyd-hydrobromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)Br$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Tri-m-tolylarsin und 2 At.-Gew. Brom in Chloroform (M., *A.* **321**, 218). Krystalle. F: 190°. Ohne Zersetzung löslich in Alkohol.

Tri-m-tolyl-arsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3AsS$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung des Tri-m-tolyl-arsinoxyd-hydrochlorids $(CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)Cl$ (M., *A.* **321**, 218). — Silberglänzende Nadeln. F: 186°.

2. ***p-Tolylhydroxyarsin, p-Tolylarsinoxyd*** $C_7H_9OAs = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsH_2O$.

Phenyl-p-tolyl-chlorarsin, Phenyl-p-tolyl-arsenchlorid $C_{13}H_{12}ClAs = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)AsCl$. *B.* Aus Phenylarsendichlorid $C_6H_5\cdot AsCl_2$ (S. 830) und Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) beim Erhitzen (MICHAELIS, *A.* **321**, 155). — Wasserklare, ölige, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit. Kp_{50}: 215—240°; Kp_{29}: 215—237°. — Wird durch Wasser nicht verändert. Liefert mit Chlor Phenyl-p-tolyl-arsentrichlorid (S. 861).

Bis-[phenyl-p-tolyl-arsen]-oxyd $C_{26}H_{24}OAs_2 = [(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)As]_2O$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-arsenchlorid (s. o.) mit alkoh. Kali (M., *A.* **321**, 156). — Schwach gelb gefärbte, sirupartige, nicht erstarrende Flüssigkeit. — Liefert durch Anlagerung von Chlor das Anhydrid des Phenyl-p-tolyl-orthoarsinigsäure-dichlorids $[(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)AsCl_2]_2O$ (S. 861).

Äthyl-phenyl-p-tolyl-arsindichlorid $C_{15}H_{17}Cl_2As = (C_2H_5)(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)AsCl_2$. *B.* Aus Äthyl-phenyl-p-tolyl-arsin (S. 833) und Chlor (M., *A.* **321**, 158). — Nädelchen (aus Benzol). F: 148°.

Diphenyl-p-tolyl-arsinoxyd-hydrat $C_{19}H_{19}O_2As = (C_6H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)As(OH)_2$ und sein basisches Nitrat $(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)As(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Diphenyl-p-tolyl-arsinoxydhydrat wird erhalten durch Behandeln von Diphenyl-p-tolyl-arsin in heißem Eisessig mit Brom und Kochen der Lösung des hierbei entstandenen Diphenyl-p-tolyl-arsindibromids mit viel überschüssiger Kalilauge (M., *A.* **321**, 188). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 68°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Basisches Nitrat, Diphenyl-p-tolyl-arsinoxyd-nitrat $(C_6H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)As(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Diphenyl-p-tolyl-arsinoxyd-hydrat durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure (M., *A.* **321**, 188). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 125°.

Di-p-tolyl-chlorarsin, Di-p-tolyl-arsenchlorid $C_{14}H_{14}ClAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_2AsCl$. *B.* Bei längerem Kochen von 1 Tl. Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) mit 3—4 Tln. p-Tolylarsendichlorid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$ (S. 835) (LA COSTE, *A.* **208**, 18). Aus Tri-p-tolyl-arsindichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3AsCl_2$ beim Destillieren im Vakuum (MICHAELIS, *A.* **321**, 160). — Krystalle (aus Alkohol). F: 45° (M.). — Zerfällt beim Destillieren zum Teil in p-Tolyl-arsendichlorid und Tri-p-tolyl-arsin (LA C.). Wird von wäßr. Sodalösung nicht verändert, liefert aber beim Kochen mit alkoh. Kalilauge leicht Bis-[di-p-tolyl-arsen]-oxyd (s. u.) (LA C.).

Bis-[di-p-tolyl-arsen]-oxyd $C_{28}H_{28}OAs_2 = [(CH_3\cdot C_6H_4)_2As]_2O$. *B.* Beim längeren Kochen von Di-p-tolyl-arsenchlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2AsCl$ (s. o.) mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge unter Rückfluß (LA COSTE, *A.* **208**, 19). — Nadeln (aus Äther). F: 98°. — Liefert beim Erhitzen Tri-p-tolyl-arsin (S. 833).

Phenyl-di-p-tolyl-arsinoxyd $C_{20}H_{19}OAs = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2AsO$ und Salze der Typen $(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2As(OH)\cdot Ac$ und $(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2AsAc_2$. *B.* Phenyl-di-p-tolyl-arsinoxyd wird erhalten durch Sättigen einer Lösung von Phenyl-di-p-tolyl-arsin (S. 833) in Chloroform mit Chlor, Verdrängen des überschüssigen Chlors durch Einleiten von Kohlendioxyd und Zerlegen des entstandenen Phenyl-di-p-tolyl-arsindichlorids (s. u.) mit Alkali (MICHAELIS, *A.* **321**, 193, 194). — Schwierig krystallisierendes Pulver. F: 81°. — Basisches salzsaures Salz. Phenyl-di-p-tolyl-arsinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2As(OH)Cl$. *B.* Beim Stehenlassen von Phenyl-di-p-tolyl-arsindichlorid (s. u.) an feuchter Luft (M., *A.* **321**, 194). F: 142—143°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. — Neutrales salzsaures Salz, Phenyl-di-p-tolyl-arsindichlorid $(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2AsCl_2$. *B.* s. oben bei dem Oxyd (M., *A.* **321**, 193). Durchsichtige, allmählich erhärtende Masse. Beginnt bei 186° zu sintern und ist bei 194° völlig geschmolzen. — Basisches Nitrat, Phenyl-di-p-tolyl-arsinoxyd-nitrat $(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2As(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch Kochen von Phenyl-di-p-tolyl-arsinoxyd mit verd. Salpetersäure (M., *A.* **321**, 195). Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. — Chloroplatinat. Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 201°.

Tri-p-tolyl-arsinoxyd-hydrat $C_{21}H_{23}O_2As = (CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)_2$ und Salze der Typen $(CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)Ac$ und $(C_6H_3\cdot C_6H_4)_3AsAc_2$. *B.* Tri-p-tolyl-arsinoxyd-

hydrat wird erhalten durch Einw. von Alkali auf eine wäßr. Lösung des Tri-p-tolyl-arsin-dichlorids (s. u.) oder des Tri-p-tolylarsinoxyd-hydrochlorids (s. u.) (M., *A.* **321**, 203). Vgl. ferner die Bildungen der Salze. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96°. — Salze. Basisches salzsaures Salz, Tri-p-tolyl-arsinoxyd-hydrochlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)Cl$. *B.* Beim Lösen des Tri-p-tolyl-arsindichlorids (s. u.) in siedendem Wasser (M., *A.* **321**, 202). Federförmige Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 185°. — Neutrales salzsaures Salz, Tri-p-tolyl-arsindichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine Lösung des Tri-p-tolyl-arsins (S. 833) in Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 202; vgl. LA COSTE, *A.* **208**, 27). — Weißes krystallinisches Pulver. F: 228—230° (M.). — Tri-p-tolyl-arsin-dibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3AsBr_2$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 203). Krystalle. F: 245°. — Tri-p-tolyl-arsindijodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3AsI_2$. *B.* Aus 2 g Tri-p-tolyl-arsin und 1,5 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 203). Rotgelbe Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff + wasserfreiem Äther). F: 172°. — Tri-p-tolyl-arsintetrajodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3AsI_4$. *B.* Aus 4 g Tri-p-tolyl-arsin und 6 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff (M., *A.* **321**, 203). Stahlgraue Nadeln. F: 153°.

Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{21}H_{18}O_7N_3As = [CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)]_3AsO$ und zugehöriges Dinitrat $[O_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_3As(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsinoxyd wird erhalten, wenn man 10 g Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) in ein abgekühltes Gemisch von 20 ccm rauchender Salpetersäure und 40 ccm konz. Schwefelsäure einträgt, in kaltes Wasser gießt und den Niederschlag aus Alkohol krystallisiert (M., *A.* **321**, 211). — Fast farblose oder gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 212°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Dinitrat $[CH_3\cdot C_6H_3(NO_2)]_3As(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 5 g Tri-p-tolyl-arsin in ein Gemisch von 20 ccm rauchender Salpetersäure und 40 ccm rauchender Schwefelsäure ohne Kühlung (M., *A.* **321**, 212). Fast weiße Krystalle (aus Eisessig). F: 265° (Bräunung). Fast unlöslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Kalilauge in das Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsinoxyd über.

Tris-[x-chlor-3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsindichlorid $C_{21}H_{15}O_6N_3Cl_5As = [CH_3\cdot C_6H_2Cl(NO_2)]_3AsCl_2$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine Lösung von Tris-[3-nitro-4-methyl-phenyl]-arsin (S. 835) in Chloroform (M., *A.* **321**, 213). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

Diphenyl-p-tolyl-arsinsulfid $C_{19}H_{17}SAs = (C_6H_5)_2(CH_3\cdot C_6H_4)AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Diphenyl-p-tolyl-arsinoxyd-hydrat (S. 848) (M., *A.* **321**, 189). — Weiße, körnig krystallinische Masse. F: 135°.

Phenyl-di-p-tolyl-arsinsulfid $C_{20}H_{19}SAs = (C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)_2AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung von Phenyl-di-p-tolyl-arsinoxyd (S. 848) (M., *A.* **321**, 195). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

Tri-p-tolyl-arsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (CH_3\cdot C_6H_4)_3AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung des Tri-p-tolyl-arsinoxyd-hydrochlorids $(CH_3\cdot C_6H_4)_3As(OH)Cl$ (s. o.) (M., *A.* **321**, 204). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 170—171°.

3. ***Benzylhydroxyarsin. Benzylarsinoxyd*** $C_7H_9OAs = C_6H_5\cdot CH_2\cdot AsH\cdot OH$ bezw. $C_6H_5\cdot CH_2\cdot AsH_2O$.

Dibenzylhydroxyarsin, Dibenzylarsenhydroxyd $C_{14}H_{15}OAs = (C_6H_5\cdot CH_2)_2As\cdot OH$[1]. *B.* Man kocht Benzylmagnesiumchlorid 3 Stunden mit Arsentrioxyd in Äther, destilliert den Äther ab und zersetzt mit Wasser und Essigsäure (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **41**, 2769). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 215—216°.

Tribenzylarsinoxyd $C_{21}H_{21}OAs = (C_6H_5\cdot CH_2)_3AsO$ und Salze der Typen $(C_6H_5\cdot CH_2)_3As(OH)\cdot Ac$ und $(C_6H_5\cdot CH_2)_3AsAc_2$. *B.* Läßt man auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Arsentrichlorid und 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid in Äther bei Gegenwart von etwas Essigester Natrium einwirken, so bildet sich neben anderen Verbindungen Tribenzylarsindichlorid $(C_6H_5\cdot CH_2)_3AsCl_2$ (nicht isoliert), welches zunächst durch Alkohol in Tribenzylarsinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5\cdot CH_2)_3As(OH)Cl$ und weiter durch siedende Natronlauge in Tribenzylarsinoxyd verwandelt werden kann (MICHAELIS, PAETOW, *A.* **233**, 62). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 219—220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. — Wird durch Zink und salzsäurehaltigen Eisessig zu Tribenzylarsin reduziert. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Tetrabenzylarsoniumjodid.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird von CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2613 die Vermutung ausgesprochen, daß diese Verbindung Dibenzylarsinigsäure $(C_6H_5\cdot CH_2)_2AsO\cdot OH$ (S. 861) gewesen ist.

Salze. Basisches salzsaures Salz, Tribenzylarsinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5\cdot CH_2)_3As(OH)Cl$. *B.* Aus Tribenzylarsinoxyd und verd. Salzsäure (M., P.). Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 162—163°. — Basisches bromwasserstoffsaures Salz, Tribenzylarsinoxyd-hydrobromid $(C_6H_5\cdot CH_2)_3As(OH)Br$. *B.* Aus Tribenzylarsinoxyd und verd. Bromwasserstoffsäure (M., P.). Tafeln (aus Alkohol). F: 128—129°. — Basisches jodwasserstoffsaures Salz, Tribenzylarsinoxyd-hydrojodid $(C_6H_5\cdot CH_2)_3As(OH)I$. *B.* Durch Umkrystallisieren von Tribenzylarsindijodid aus Alkohol (M., P.). Aus Tribenzylarsin und Jod in gewöhnlichem Äther (M., P.). Tafeln mit 1 H_2O(?). F: 78°. Verliert beim Liegen und Umkrystallisieren leicht Jodwasserstoff. — Neutrales jodwasserstoffsaures Salz, Tribenzylarsindijodid $(C_6H_5\cdot CH_2)_3AsI_2$. *B.* Aus Tribenzylarsinoxyd in Alkohol und überschüssiger Jodwasserstoffsäure (M., P.). Nicht rein erhalten. Hellgelb. Schmilzt bei 95°. — Basisches Nitrat, Tribenzylarsinoxydnitrat $(C_6H_5\cdot CH_2)_3As(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus Tribenzylarsinoxyd und verd. Salpetersäure (M., P.). Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.).

Tribenzylarsinsulfid $C_{21}H_{21}SAs = (C_6H_5\cdot CH_2)_3AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Tribenzylarsinoxyd (Michaelis, Paetow, *A.* **233**, 73). Durch längeres Erhitzen von Tribenzylarsin mit Eisessig und Schwefel (M., P.). — Prismen (aus Eisessig). F: 212—214°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwer löslich in heißem Chloroform und Eisessig.

3. Hydroxyarsine $C_8H_{11}OAs$.

1. ***4-Äthyl-phenylhydroxyarsin, 4-Äthyl-phenylarsinoxyd*** $C_8H_{11}OAs = C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot AsH\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot C_6H_4\cdot AsH_2O$.

Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $C_{24}H_{29}O_2As = (C_2H_5\cdot C_6H_4)_3As(OH)_2$ und Salze des Typus $(C_2H_5\cdot C_6H_4)_3AsAc_2$. *B.* Das neutrale salzsaure Salz $(C_2H_5\cdot C_6H_4)_3AsCl_2$ entsteht beim Behandeln von Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsin (S. 836) mit Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung; man zersetzt das Dichlorid, indem man zu seiner alkoh. Lösung zunächst Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann Alkali fügt (Schneemann, Dissertation [Rostock 1902], S. 27; Michaelis, *A.* **320**, 283; **321**, 227). Das neutrale bromwasserstoffsaure Salz entsteht aus Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsin durch Einw. von Brom (Sch.; M.). — Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsinoxyd bildet Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 180°; schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (Sch.; M., *A.* **321**, 227).

Salze. Neutrales salzsaures Salz, Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsindichlorid $(C_2H_5\cdot C_6H_4)_3AsCl_2$. Krystalle. F: 246°; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (Sch.; M., *A.* **321**, 227). — Neutrales bromwasserstoffsaures Salz, Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsindibromid $(C_2H_5\cdot C_6H_4)_3AsBr_2$. Hygroskopische Krystalle. F: 212° (Sch.; M., *A.* **321**, 227).

Tris-[3-nitro-4-äthyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{24}H_{24}O_7N_3As = [C_2H_5\cdot C_6H_3(NO_2)]_3AsO$. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsin (M., *A.* **320**, 283; **321**, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 232° (M., *A.* **321**, 227).

Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = (C_2H_5\cdot C_6H_4)_3AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte alkoholische Lösung von Tris-[4-äthyl-phenyl]-arsinoxyd (Schneemann, Dissertation [Rostock 1902], S. 28; Michaelis, *A.* **321**, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (Sch.; M., *A.* **321**, 227).

2. ***2.4-Dimethyl-phenylhydroxyarsin, 2.4-Dimethyl-phenylarsinoxyd*** $C_8H_{11}OAs$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / $AsOH_2$

Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{22}H_{23}OAs = (C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2AsO$ bezw. sein Hydrat $C_{22}H_{25}O_2As = (C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2As(OH)_2$ und Salze der Typen $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2As(OH)Ac$ und $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2AsAc_2$. *B.* Das neutrale salzsaure Salz, Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsindichlorid, entsteht aus Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin (S. 837) und Chlor in Tetrachlorkohlenstoff (Rotter, Dissertation [Rostock 1902], S. 70; Michaelis, *A.* **320**, 283; **321**, 224). Das Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsintetrajodid entsteht beim Versetzen einer äther. Lösung von Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin mit einer Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff (R.; M., *A.* **321**, 225). Das (nicht rein zu erhaltende) Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsindibromid bildet sich bei der Einw. von Brom auf Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin in Tetrachlorkohlenstoff; es gibt durch Kochen der alkoh. Lösung mit überschüssiger Kalilauge das Oxydhydrat (R.).

Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]As(OH)_2$ bildet Krystalle (aus Alkohol + Äther) vom Schmelzpunkt 112°; es geht beim Trocknen bei 100° oder bei langem Stehen über konz. Schwefelsäure in Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2AsO$ über, das bei 119—120° schmilzt (R.; M., *A.* **321**, 225).

Salze. Basisches salzsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2As(OH)Cl$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des neutralen salzsauren Salzes in wenig Alkohol mit Äther (R.; M., *A.* **320**, 283; **321**, 224). Krystallpulver. F: 186° (M., *A.* **321**, 224), 146,5° (R.). — Neutrales salzsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsindichlorid $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2AsCl_2$. *B.* s. S. 850. Sehr leicht zerfließliches Krystallpulver. Erweicht bei 172° und schmilzt bei 176° (R.; M., *A.* **321**, 224). — Basisches bromwasserstoffsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrobromid $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2As(OH)Br$. *B.* Beim Versetzen der Lösung des rohen neutralen bromwasserstoffsauren Salzes (S. 850) in wenig Alkohol mit Äther (R.). Krystalle. F: 156,5°. — Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsintetrajodid $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2AsI_4$. *B.* s. S. 850. Rotviolette Kryställchen. F: 123° (R.), 127° (M., *A.* **321**, 225). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Äther und Petroläther (R.). — Basisches Nitrat, Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd-nitrat $(C_6H_5)[(CH_3)_2C_6H_3]_2As(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Oxyd oder dem Oxydhydrat durch Kochen mit Wasser und etwas Salpetersäure (R.; M., *A.* **321**, 225). Krystalle. F: 126°.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{24}H_{27}OAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3AsO$ bezw. sein Hydrat $C_{24}H_{29}O_2As = [(CH_3)_2C_6H_3]_3As(OH)_2$. *B.* Man stellt das nicht näher beschriebene, unbeständige neutrale bromwasserstoffsaure Salz, Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsindibromid, durch tropfenweises Versetzen einer Lösung von Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin (S. 837) in Petroläther mit einer Lösung von Brom in Petroläther dar und zersetzt es sodann durch alkoh. Kalilauge (HEINE, Dissertation [Rostock 1892], S. 27, 28; MICHAELIS, *A.* **321**, 221). — Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $[(CH_3)_2C_6H_3]_3As(OH)_2$ scheidet sich aus verd. Alkohol in Krystallen aus; es geht bei 100° oder beim Stehen über konz. Schwefelsäure in Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd $[(CH_3)_2C_6H_3]_3AsO$ über (H.; M.).

[3-Nitro-phenyl]-bis-[x-nitro-2.4-dimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{22}H_{20}O_7N_3As = (O_2N\cdot C_6H_4)[(CH_3)_2C_6H_2(NO_2)]_2AsO$. *B.* Aus Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin (S. 837) durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (M., *A.* **321**, 225). — Schwachgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 245°.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = [(CH_3)_2C_6H_3]_3AsS$. *B.* Beim Erhitzen von Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin mit Schwefel in Schwefelkohlenstoff (MICHAELIS, *A.* **320**, 283; **321**, 221). — Prismen. F: 145° (M., *A.* **321**, 221).

4. Hydroxyarsine $C_9H_{13}OAs$.

1. ***4-Isopropyl-phenylhydroxyarsin, 4-Isopropyl-phenylarsinoxyd*** $C_9H_{13}OAs = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot AsH\cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot AsH_2O$.

Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3AsO$ und Salze der Typen $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3As(OH)Ac$ und $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3AsAc_2$. *B.* Das neutrale salzsaure Salz, Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsindichlorid, entsteht beim Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung von Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsin (OBERG, Dissertation [Rostock 1897], S. 19; MICHAELIS, *A.* **321**, 236). Das entsprechende Dibromid entsteht auf analoge Weise; es gibt beim Eindampfen seiner alkoh. Lösung mit Natronlauge Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinoxyd (O.; M.). — Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinoxyd krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen Nadeln. F: 129° (O.; M.).

Salze: O.; M. Neutrales salzsaures Salz, Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsindichlorid $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3AsCl_2$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 276°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Neutrales bromwasserstoffsaures Salz, Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsindibromid $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3AsBr_2$. Nadelförmige Krystalle. F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Basisches Nitrat, Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinoxyd-nitrat $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3As(OH)\cdot O\cdot NO_2$. Farblose Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 147°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Chloroplatinat $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3AsCl_2 + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus heißem salzsäurehaltigem Alkohol). Unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Chloroform.

Tris-[3-nitro-4-isopropyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{27}H_{30}O_7N_3As = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(NO_2)]_3AsO$. *B.* Durch Einw. eines Gemisches von 4 Tln. rauchender Salpetersäure

und 8 Tln. konz. Schwefelsäure auf Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsin (MICHAELIS, *A.* **321**. 237). — Gelblichweiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 245° (Zers.).

Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{27}H_{33}SAs = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_3AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine heiße alkoholische Lösung von Tris-[4-isopropyl-phenyl]-arsinoxyd (M., *A.* **321**, 237). — Weiße Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 149,5°.

2. ***2.4.5-Trimethyl-phenylhydroxyarsin, 2.4.5-Trimethyl-phenylarsinoxyd*** $C_9H_{13}OAs$, s. nebenstehende Formel.

CH_3, CH_3, H_2OAs, CH_3

Phenyl - bis - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - arsinoxyd $C_{24}H_{27}OAs = (C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2AsO$ bezw. sein Hydrat $C_{24}H_{29}O_2As = (C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2As(OH)_2$ und Salze der Typen $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2As(OH)Ac$ und $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2AsAc_2$. *B.* Das basische salzsaure Salz $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2As(OH)Cl$ entsteht beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 838) in käuflichem Chloroform (MICHAELIS, *A.* **321**, 230). Das neutrale salzsaure Salz, Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsindichlorid, entsteht bei der Einw. von Chlor auf die Lösung von Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin in Tetrachlorkohlenstoff (M.). Das entsprechende Dibromid und Dijodid bilden sich bei Einw. von Brom bezw. von Jod auf Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin in Tetrachlorkohlenstofflösung (M.). Die Salze liefern mit alkoh. Kali das Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat (M.).

Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2As(OH)_2$ bildet Prismen (aus Alkohol + Äther) vom Schmelzpunkt 113—114°; es geht bei 100° oder im Vakuumexsiccator über in Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2AsO$, das bei 162,5° schmilzt und sich leicht in Alkohol und Benzin, schwer in Äther löst.

Salze: M. Basisches salzsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrochlorid $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2As(OH)Cl$. Durchsichtige Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 173—175°. — Neutrales salzsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsindichlorid $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2AsCl_2$. Krystallpulver (aus Tetrachlorkohlenstoff + Äther). F: 217°. — Basisches bromwasserstoffsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrobromid $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2As(OH)Br$. Krystalle. F: 177°. — Neutrales bromwasserstoffsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsindibromid $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2AsBr_2$. Zerfließlich. — Basisches jodwasserstoffsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrojodid $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2As(OH)I$. Hellgelber Niederschlag. F: 153°. — Neutrales jodwasserstoffsaures Salz, Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsindijodid $(C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2AsI_2$. Gelbrote Kryställchen (aus Chloroform). F: 163,5°.

Tris - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - arsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = [(CH_3)_3C_6H_2]_3AsO$ bezw. sein Hydrat $C_{27}H_{35}O_2As = [(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)_2$ und Salze der Typen $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)Ac$ und $[(CH_3)_3C_6H_2]_3AsAc_2$. *B.* Das neutrale bromwasserstoffsaure Salz, Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsindibromid, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 838) in Benzol mit einer Lösung von Brom in Petroläther; es liefert mit alkoh. Kali das Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat (MICHAELIS, *A.* **321**, 228).

Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)_2$ bildet Nadeln (aus Alkohol + Wasser), die 4 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft leicht verwittern; es gibt über Schwefelsäure das Krystallwasser ab; bei 120° wird es weiter anhydrisiert zu Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd $[(CH_3)_3C_6H_2]_3AsO$; dieses schmilzt bei 227—228°.

Salze: M. Basisches bromwasserstoffsaures Salz, Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrobromid $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)Br$. Luftbeständige Krystalle. F: 108°. — Neutrales bromwasserstoffsaures Salz, Tris-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsindibromid $[(CH_3)_3C_6H_2]_3AsBr_2$. Gelbes Pulver. F: 224—225°. Unlöslich in Benzol und Äther.

[3-Nitro-phenyl]-bis-[x-nitro-2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{24}H_{21}O_7N_3As = (O_2N \cdot C_6H_4)[(CH_3)_3C_6H(NO_2)]_2AsO$. *B.* Durch Einw. eines Gemisches von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 838) (M., *A.* **321**, 232). — Hellgelbe krystallinische Krusten (aus Alkohol). F: 163°.

Phenyl - bis - [2.4.5 - trimethyl - phenyl] - arsinsulfid $C_{24}H_{27}SAs = (C_6H_5)[(CH_3)_3C_6H_2]_2AsS$. *B.* Beim Erhitzen von Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin mit gelbem Schwefelammonium im geschlossenen Rohr auf 110° (M., *A.* **321**. 232). — Durchsichtige Kryställchen (aus Äther + Alkohol). F: 135°.

3. ***2.4.6-Trimethyl-phenylhydroxyarsin, 2.4.6-Trimethyl-phenylarsinoxyd*** $C_9H_{13}OAs$, s. nebenstehende Formel.

CH_3 / $CH_3 \cdot$ / $\cdot CH_3$ / $AsOH_2$

Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd $C_{27}H_{33}OAs = [(CH_3)_3 C_6H_2]_3AsO$ und Salze der Typen $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)Ac$ und $[(CH_3)_3C_6H_2]_3 AsAc_2$. *B.* Das basische salzsaure Salz $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)Cl$ wird erhalten durch Verdunsten einer mit Chlor gesättigten Lösung von Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 839) und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol (M., *A.* **321**, 238, 240); das neutrale bromwasserstoffsaure Salz, Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsindibromid, wird erhalten beim Verdunsten einer mit Brom gesättigten Lösung von Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsin (M.). Durch Behandlung der Salze mit alkoh. Kali erhält man das Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd (M.). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 203—204°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Reagiert nicht mit Schwefelwasserstoff.

Salze: M. Basisches salzsaures Salz, Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsinoxyd-hydrochlorid $[(CH_3)_3C_6H_2]_3As(OH)Cl$. Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 100°. — Neutrales bromwasserstoffsaures Salz, Tris-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-arsindibromid $[(CH_3)_3C_6H_2]_3AsBr_2$. Krystalle (durch langsames Verdunsten der alkoh. Lösung). Rhombisch. F: 237°. Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

2. Mono-hydroxyarsine $C_nH_{2n-11}OAs$.

Hydroxyarsine $C_{10}H_9OAs$.

1. ***α-Naphthylhydroxyarsin, α-Naphthylarsinoxyd*** $C_{10}H_9OAs = C_{10}H_7 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot AsH_2O$.

Tri-α-naphthyl-arsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$ bezw. sein Hydrat $C_{30}H_{23}O_2As = (C_{10}H_7)_3As(OH)_2$ und Salze der Typen $(C_{10}H_7)_3As(OH)Ac$ und $(C_{10}H_7)_3AsAc_2$. *B.* Das Tri-α-naphthyl-arsintetrachlorid bezw. Tri-α-naphthyl-arsintetrabromid entstehen aus Tri-α-naphthyl-arsin (S. 839) mit überschüssigem Chlor bezw. Brom (MICHAELIS, *A.* **321**, 244). Das basische bromwasserstoffsaure Salz $(C_{10}H_7)_3As(OH)Br$ wird erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. Tri-α-naphthyl-arsin in Benzol löst, die heiße Lösung mit nicht zu stark verd. Alkohol bis zur leichten Trübung versetzt und hierauf 2 At.-Gew. Brom gibt (M.). Durch Zersetzung des Salzes mit alkoh. Kali erhält man Tri-α-naphthyl-arsinoxyd-hydrat (M.).

Tri-α-naphthyl-arsinoxyd-hydrat $(C_{10}H_7)_3As(OH)_2$ bildet Nadeln (aus heißem Alkohol) mit 2 H_2O; es schmilzt oberhalb 300°; durch längeres Trocknen bei 110° geht es in Tri-α-naphthyl-arsinoxyd $(C_{10}H_7)_3AsO$ über.

Salze. Tri-α-naphthyl-arsintetrachlorid $(C_{10}H_7)_3AsCl_4$. Weißes Pulver. F: 144°. — Basisches bromwasserstoffsaures Salz, Tri-α-naphthyl-arsinoxyd-hydrobromid $(C_{10}H_7)_3As(OH)Br$. Krystalle. F: 155°. — Tri-α-naphthyl-arsintetrabromid $(C_{10}H_7)_3AsBr_4$. F: 180°.

2. ***β-Naphthylhydroxyarsin, β-Naphthylarsinoxyd*** $C_{10}H_9OAs = C_{10}H_7 \cdot AsH \cdot OH$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot AsH_2O$.

Tri-β-naphthyl-arsinoxyd $C_{30}H_{21}OAs = (C_{10}H_7)_3AsO$. *B.* Man stellt das (nicht rein zu erhaltende) Tri-β-naphthyl-arsindibromid aus Tri-β-naphthyl-arsin (S. 840) und Brom in Äther dar und verseift es mit alkoh. Kali (BÜSCHLER, Dissertation [Rostock 1893], S. 25, 27; MICHAELIS, *A.* **321**, 247). — Nädelchen (aus alkoholhaltigem Benzol). Schmilzt oberhalb 300°; leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther (B.).

Tri-β-naphthyl-arsinsulfid $C_{30}H_{21}SAs = (C_{10}H_7)_3AsS$. *B.* Man behandelt Tri-β-naphthyl-arsin mit Brom und leitet in die stark verdünnte alkoholische Lösung des (nicht rein zu erhaltenden) Tri-β-naphthyl-arsindibromids Schwefelwasserstoff (M., *A.* **321**, 247). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Liefert, in Benzol gelöst, beim Erhitzen mit Quecksilber Schwefelquecksilber und Tri-β-naphthyl-arsin.

B. Hydroxyarsino-derivate einer Oxy-Verbindung.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-chlorarsin, Bis-[4-methoxy-phenyl]-arsenchlorid $C_{14}H_{14}O_2ClAs = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2AsCl$. *B.* Beim Übergießen von Bis-[bis-(4-methoxy-phenyl)-arsen]-oxyd $[(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2As]_2O$ (S. 854) mit konz. Salzsäure (MICHAELIS, WEITZ, *B.* **20**, 50).

— Nadeln (aus Äther). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol. Geht durch Erwärmen mit Natronlauge wieder in das Oxyd über.

Bis-[bis-(4-methoxy-phenyl)-arsen]-oxyd $C_{28}H_{28}O_5As_2 = [(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2As]_2O$. *B.* Man erwärmt Tris-[4-methoxy-phenyl]-arsin (S. 840) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,56), bis das hierbei entstehende rote Öl in der Flüssigkeit untersinkt, übersättigt mit Natronlauge und erhitzt von neuem bis zur Entfärbung des Öles (M., W., *B.* **20**, 50). Beim Erwärmen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-arsenchlorid mit Natronlauge (M., W.). — Krystalle (aus Benzol). F: 130°. — Liefert mit konz. Salzsäure Bis-[4-methoxy-phenyl]-arsenchlorid zurück.

C. Hydroxyarsino-derivat einer Oxo-Verbindung.

Tri-[campheryl-(3)]-arsinoxyd-hydrat[1]) $C_{30}H_{47}O_5As = \left[C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CO\\|\\CH-\end{matrix}\right.\right]_3 As(OH)_2$. *B.* Wird in geringer Menge neben Di-[campheryl-(3)]-arsinigsäure (S. 864) erhalten, wenn man zu Natriumcampher (Bd. VII, S. 108) in Toluolsuspension allmählich eine Lösung von Arsentrichlorid in Toluol gibt, nach 1 stdg. Stehen das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, darauf in Wasser gießt, das Reaktionsprodukt mit Natronlauge extrahiert und die alkal. Lösung mit Mineralsäure ansäuert; die sauren Produkte behandelt man mit kleinen Mengen Benzol, bis der Rückstand aus roher Di-[campheryl-(3)]-arsinigsäure besteht; die Benzollösung enthält neben kleinen Mengen dieser Säure Tri-[campheryl-(3)]-arsinoxyd-hydrat (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **93**, 2146; **95**, 1476). — Braun, amorph. Erweicht bei 110°, schmilzt unscharf bei 130°; sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigsäure (M., M., *Soc.* **95**, 1476). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Natronlauge auf 130—140° Campher und arsensaures Natrium (M., M., *Soc.* **95**, 1476). — $Ag_2C_{30}H_{45}O_5As$. Grauweißer Niederschlag (M., M., *Soc.* **95**, 1476).

D. Hydroxyarsino-carbonsäuren.

1. Hydroxyarsino-derivate der Monocarbonsäuren.

Hydroxyarsino-derivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Hydroxyarsino-derivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $C_{11}H_{17}O_4As = (HO)_2As(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bezw. Salze des Typus $Ac(HO)As(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. — Basisches salzsaures Salz, Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrochlorid $Cl(HO)As(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Oxydation des Diäthyl-p-tolyl-arsins (S. 832) mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung und nachfolgendes Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **320**, 306). Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 4-Diäthylarsino-benzoesäure (S. 842) in Chloroform und Umkrystallisieren des hierbei entstandenen (nicht rein erhaltenen) neutralen salzsauren Salzes (Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsindichlorids) aus Alkohol (M., *A.* **320**, 310). Kryställchen (aus absol. Alkohol + wasserfreiem Äther). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser, unlöslich in Äther. — Basisches bromwasserstoffsaures Salz, Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrobromid $Br(HO)As(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Zu einer Lösung von 4-Diäthylarsino-benzoesäure in Chloroform fügt man Brom und zersetzt das primär entstandene (nicht rein erhaltene) neutrale bromwasserstoffsaure Salz (Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsindibromid) durch Umkrystallisieren aus Alkohol (M., *A.* **320**, 310). Nadeln. F: 144—145°. — Basisches jodwasserstoffsaures Salz, Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrojodid $I(HO)As(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Analog dem basischen chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Salz (M., *A.* **320**,

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

310). Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 84°. — Verbindung $Cl(HO)As(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H + HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. F: 182°; schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (M., *A*. **320**, 307).

Diphenyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-carbonsäure-(4) $C_{19}H_{15}O_3As = OAs(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B*. Aus Diphenyl-p-tolyl-arsin (S. 833) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei etwa 60° (M., *A*. **321**, 190). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). F: 253—254°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol; löslich in Alkalilauge und in überschüssigen Mineralsäuren. — $AgC_{19}H_{14}O_3As$. Weißes, am Lichte leicht veränderliches Pulver. — $Ba(C_{19}H_{14}O_3As)_2$. Glasige, in Wasser leicht lösliche Masse.

Diphenyl-[4-carbäthoxy-phenyl]-arsindichlorid, Triphenylarsindichlorid-carbonsäure-(4)-äthylester $C_{21}H_{19}O_2Cl_2As = Cl_2As(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Beim Sättigen einer alkoh. Lösung der Triphenylarsinoxyd-carbonsäure-(4) mit Chlorwasserstoff (M., *A*. **321**, 191). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 133°.

Phenyl-p-tolyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd, 4-Methyl-triphenylarsinoxyd-carbonsäure-(4') $C_{20}H_{17}O_3As = OAs(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B*. Entsteht als Hauptprodukt neben Triphenylarsinoxyd-dicarbonsäure-(4.4') (s. u.) bei der Oxydation von 10 g Phenyl-di-p-tolyl-arsin (S. 833) mit 12,6 g Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei 50—60°; zur Trennung der beiden Säuren behandelt man das Gemisch mit kaltem absolutem Alkohol, in dem sich nur die 4-Methyl-triphenylarsinoxyd-carbonsäure-(4') löst (M., *A*. **321**, 198). — Schmilzt nicht unter 300°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol. — $AgC_{20}H_{16}O_3As$. Nadeln, die sich leicht bräunlich färben. Löslich in Wasser.

Phenyl-p-tolyl-[4-carbäthoxy-phenyl]-arsindichlorid, 4-Methyl-triphenylarsindichlorid-carbonsäure-(4')-äthylester $C_{22}H_{21}O_2Cl_2As = Cl_2As(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B*. Beim Sättigen der alkoh. Lösung von 4-Methyl-triphenylarsinoxyd-carbonsäure-(4') (s. o.) mit Chlorwasserstoff (M., *A*. **321**, 200). — F: 94°. Hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol.

Bis-[4-carboxy-phenyl]-hydroxyarsin, Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsenhydroxyd $C_{14}H_{11}O_5As = HO \cdot As(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ und das zugehörige Jodid $IAs(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B*. Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsenjodid (s. u.) entsteht beim Erhitzen von Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsinigsäure $HO \cdot AsO(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ (S. 864) mit konz. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor; durch Zersetzung des Salzes mit Sodalösung erhält man das Hydroxyd (La Coste, *A*. **208**, 24, 25). — Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $CaC_{14}H_9O_5As + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag (aus wäßr. Lösung + Alkohol). — Bis-[4-carboxy-phenyl]-jodarsin, Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsenjodid $IAs(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B*. s. o. Undeutliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 280°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (La C., *A*. **208**, 24). Wird von Wasser erst bei Siedehitze, von Sodalösung leicht schon in der Kälte in Jodwasserstoff und das Hydroxyd zerlegt (La C.).

Phenyl-bis-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-dicarbonsäure-(4.4') $C_{20}H_{15}O_5As = OAs(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$. *B*. Aus 10 g Phenyl-di-p-tolyl-arsin (S. 833) durch Oxydation mit 22 g Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung bei 50—60° (Michaelis, *A*. **321**, 196). — Krystallinisches Pulver (aus heißem Eisessig). Schmilzt nicht unter 300°. Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, löslich in heißem Alkohol und Eisessig. — $CuC_{20}H_{13}O_5As + H_2O$. Blaues Pulver. — $Ag_2C_{20}H_{13}O_5As$. Krystallinisches Pulver. — $Ba(C_{20}H_{14}O_5As)_2$. Kryställchen. Leicht löslich in Wasser.

Phenyl-bis-[4-carbäthoxy-phenyl]-arsindichlorid, Triphenylarsindichlorid-dicarbonsäure-(4.4')-diäthylester $C_{24}H_{23}O_4Cl_2As = Cl_2As(C_6H_5)(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B*. Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Triphenylarsinoxyd-dicarbonsäure-(4.4') mit Chlorwasserstoff (M., *A*. **321**, 198). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-tricarbonsäure-(4.4'.4'') $C_{21}H_{15}O_7As = OAs(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$ bezw. Hydrat $C_{21}H_{17}O_8As = (HO)_2As(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$. *B*. Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd-hydrat $(HO)_2As(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$ wird erhalten durch Oxydation von Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung und Fällen der alkal. Lösung mit Salzsäure (La Coste, *A*. **208**, 28). — Krystallkrusten (aus Alkohol), Körner (aus Äther). Verliert beim Erhitzen Wasser, ohne zu schmelzen. Etwas löslich in Wasser und in warmem Äther. — Die Metallsalze leiten sich vom Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyd $OAs(C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$ ab. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor entsteht in geringer Ausbeute Tris-[4-carboxy-phenyl]-arsin (S. 842). — $K_3C_{21}H_{12}O_7As$. Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser (La C., *A*. **208**, 29). — $Ca_3(C_{21}H_{12}O_7As)_2$ (bei 120°) (La C., *A*. **208**, 29).

Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinsulfid $C_{11}H_{15}O_2SAs = SAs(C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B*. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßr. Lösung des Diäthyl-[4-carboxy-phenyl]-

arsinoxyd-hydrochlorids (S. 854) (MICHAELIS, *A.* **320**, 308). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 184°.

Diphenyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinsulfid, Triphenylarsinsulfid-carbonsäure-(4) $C_{19}H_{15}O_2SAs = SAs(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung des Diphenyl-[4-carboxy-phenyl]-arsinoxyds (S. 855) (M., *A.* **321**, 192). — Krystalle aus Alkohol). F: 178°.

2. Hydroxyarsino-derivat der 3-Methyl-benzoesäure $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 475).

Phenyl-bis-[2 oder 4-methyl-4 oder 2-carboxy-phenyl]-arsinoxyd, 2.2'- oder 4.4'-Dimethyl-triphenylarsinoxyd-dicarbonsäure-(4.4' oder 2.2') $C_{22}H_{19}O_5As = OAs(C_6H_5)[C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H]_2$. *B.* Neben Phenyl-bis-[2.4-dicarboxy-phenyl]-arsinoxyd (s. u.) beim Erhitzen von Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin (S. 837) mit Salpetersäure (D: 1,2) im Druckrohr auf 110—170° (MICHAELIS, *A.* **321**, 226). — Schwach gelb gefärbtes Pulver (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa 196°. Sehr wenig löslich in kaltem und heißem Wasser, leicht in Alkohol.

3. Hydroxyarsino-derivat der 2.4-Dimethyl-benzoesäure $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 531).

Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-5-carboxy-phenyl]-arsinoxyd[1], **2.4.2'.4'-Tetramethyl-triphenylarsinoxyd-dicarbonsäure-(5.5')**[1] $C_{24}H_{23}O_5As = OAs(C_6H_5)[C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$. *B.* Aus 2 g Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 838) durch Erhitzen mit 4,7 g Salpetersäure (D: 1,2) im Druckrohr auf 120—180° (MICHAELIS, *A.* **321**, 233). — Schwach gelbgefärbtes Pulver (aus heißem Alkohol + Wasser). F: 199°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

2. Hydroxyarsino-derivate der Dicarbonsäuren.

Hydroxyarsino-derivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. Hydroxyarsino-derivat der Isophthalsäure $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 832).

Phenyl-bis-[2.4-dicarboxy-phenyl]-arsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-tetracarbonsäure-(2.4.2'.4') $C_{22}H_{15}O_9As = OAs(C_6H_5)[C_6H_3(CO_2H)_2]_2$. *B.* Neben Phenyl-bis-[2 oder 4-methyl-4 oder 2-carboxy-phenyl]-arsinoxyd (s. o.) beim Erhitzen von Phenyl-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-arsin (S. 837) mit Salpetersäure (D: 1,2) auf 110—170° (MICHAELIS, *A.* **321**, 226). — F: 213°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser.

2. Hydroxyarsino-derivat der Methylterephthalsäure $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 863).

Phenyl-bis-[4-methyl-2.5-dicarboxy-phenyl]-arsinoxyd[2], **4.4'-Dimethyl-triphenylarsinoxyd-tetracarbonsäure-(2.5.2'.5')**[2] $C_{24}H_{19}O_9As = OAs(C_6H_5)[C_6H_2(CH_3) \cdot (CO_2H)_2]_2$. *B.* Aus 2 g Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 838) durch Erhitzen mit 8,65 g Salpetersäure (D: 1,2) im geschlossenen Rohr auf 120—180° (MICHAELIS, *A.* **321**, 233). — F: 213°.

[1]) Zu dieser Formulierung vgl. die Angaben über andere durch Oxydation von Pseudocumolderivaten entstehende Carbonsäuren: JACOBSEN, H. MEYER, *B.* **16**, 190; AHRENS, *A.* **271**, 19; MICHAELIS, *A.* **294**, 22. Redaktion dieses Handbuchs.

[2]) Zu dieser Formulierung vgl. die Angaben über andere durch Oxydation von Pseudocumolderivaten entstehende Dicarbonsäuren: JACOBSEN, H. MEYER, *B.* **16**, 190; MICHAELIS, *A.* **294**, 24. Redaktion dieses Handbuchs.

3. Hydroxyarsino-derivate einer Tricarbonsäure.

Anhydrid des Phenyl-bis-[2.4.5-tricarboxy-phenyl]-arsinoxyds, Anhydrid der Triphenylarsinoxyd-hexacarbonsäure-(2.4.5.2'.4'.5') $C_{48}H_{28}O_{25}As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 g Phenyl-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-arsin (S. 838) beim 13-stündigen Erhitzen mit 16 g Salpetersäure (D: 1,2) im geschlossenen Rohr auf 110—150° (MICHAELIS, *A.* **321**, 234). — Krystalle (aus heißem verdünntem Alkohol). F: 275°. — $Ag_{10}C_{48}H_{18}O_{25}As_2$. Weißes, sehr lichtempfindliches Pulver.

$$\begin{array}{l} OAs{<}\begin{array}{l}C_6H_5\\ C_6H_2(CO_2H)_3\\ C_6H_2(CO_2H)_2\cdot CO\end{array} \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad {>}O \\ OAs{<}\begin{array}{l}C_6H_2(CO_2H)_2\cdot CO\\ C_6H_2(CO_2H)_3\\ C_6H_5\end{array}\end{array}$$

Dekaäthylester des Anhydrids $C_{68}H_{68}O_{25}As_2 = \{OAs(C_6H_5)[C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_3]\cdot C_6H_2(CO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CO\}_2O$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung des Anhydrids der Triphenylarsinoxyd-hexacarbonsäure-(2.4.5.2'.4'.5') in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (M., *A.* **321**, 235). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 193°. Löslich in verd. Alkali nur bei längerem Erhitzen oder Stehen.

E. Hydroxyarsino-sulfonsäure.

Tris-[x-sulfo-phenyl]-arsinoxyd, Triphenylarsinoxyd-trisulfonsäure-(x.x'.x'') $C_{18}H_{15}O_{10}S_3As = OAs(C_6H_4\cdot SO_3H)_3$. *B.* Aus Triphenylarsin (S. 828) und konz. Schwefelsäure beim Erhitzen bis zum Sieden der Schwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **321**, 186). — $Ba_3(C_{18}H_{12}O_{10}S_3As)_2$. Weißes oder rötliches krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser.

F. Hydroxyarsino-derivate der Amine.

Hydroxyarsino-derivate der Amine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Hydroxyarsino-derivate des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N\cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

Bis-[bis-(3-amino-phenyl)-arsen]-sulfid $C_{24}H_{24}N_4SAs_2 = [(H_2N\cdot C_6H_4)_2As]_2S$. *B.* Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark ammoniakalische Lösung der Bis-[3-nitro-phenyl]-arsinigsäure (S. 860) und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (MICHAELIS, *A.* **321**, 146). — Weißes amorphes Pulver. F: 110°. Liefert in Wasser leicht lösliche Salze. — $C_{24}H_{24}N_4SAs_2 + 2H_2SO_4$. Weiße Blättchen.

Tetraacetylderivat $C_{32}H_{32}O_4N_4SAs_2 = [(CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2As]_2S$. *B.* Beim Auflösen von Bis-[bis-(3-amino-phenyl)-arsen]-sulfid in Essigsäureanhydrid (M., *A.* **321**, 148). — Schmilzt unscharf bei 175°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol.

Tris-[4-amino-phenyl]-arsinoxyd $C_{18}H_{18}ON_3As = (H_2N\cdot C_6H_4)_3AsO$. *B.* Entsteht neben Bis-[4-amino-phenyl]-[4-anilino-phenyl]-arsin (S. 843), wenn man 750 g Anilin mit 150 g Arsentrichlorid in 500 g Benzol kocht, auf das Reaktionsprodukt mehrere Wochen Feuchtigkeit einwirken läßt und es dann mit Sodalösung behandelt (MORGAN, MICKLETHWAIT, *Soc.* **95**, 1474). — Zähe, erhärtende Masse (aus Alkohol durch Äther). Erweicht bei 60° und zersetzt sich bei ca. 108°. Hygroskopisch; erweicht an der Luft; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther. — $C_{18}H_{18}ON_3As + 3HCl$. Graue amorphe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{18}H_{18}ON_3As + 6HCl + 3PtCl_4$. Gelbe amorphe Masse. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

Triacetylderivat $C_{24}H_{24}O_4N_3As = (CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_3AsO$. *B.* Aus Tris-[4-amino-phenyl]-arsinoxyd, in Wasser suspendiert, und Essigsäureanhydrid (Mo., Mi., *Soc.* **95**, 1475). — Graues Pulver (aus Benzol). Wird bei 120° dunkel und zersetzt sich bei 140—150°.

Tribenzoylderivat $C_{39}H_{30}O_4N_3As = (C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_3AsO$. *B.* Aus Tris-[4-amino-phenyl]-arsinoxyd nach SCHOTTEN-BAUMANN (Mo., Mi., *Soc.* **95**, 1475). — Hellbraunes Pulver (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt unscharf bei 130—140°. Wird an der Luft zähflüssig.

2. Hydroxyarsino-derivat des 2-Amino-toluols (o-Toluidins) $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 772).

Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-arsinsulfid $C_{21}H_{24}N_3SAs = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_3AsS$. *B.* Man leitet in eine alkoh. Lösung von Tris-[3-amino-4-methyl-phenyl]-arsin (S. 844) zuerst Ammoniak, dann Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und erhitzt einige Zeit am Rückflußkühler (M., *A.* **321**, 214). — Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, löslich in den meisten verdünnten Säuren. — $2C_{21}H_{24}N_3SAs + 3H_2SO_4$. Weißer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

3. Arsinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As^{III}(OH)_2$ bezw. $R \cdot As^V H(OH)_3$ bezw. $R \cdot As^V H(:O) \cdot OH$.]

In der Literatur werden die Verbindungen $R \cdot As(OH)_2$ bezw. $R \cdot AsH(:O) \cdot OH$ als Alkylarsinigsäuren, die Verbindungen $(R)(R')AsO \cdot OH$ aber als Dialkylarsinsäuren bezeichnet, während diese folgerichtig Dialkylarsinigsäuren heißen müßten; diese Bezeichnung wird auch im folgenden angewandt, meist unter Zufügung der Literatur-Namen.

A. Arsinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monoarsinigsäuren $C_nH_{2n-5}O_2As$.

1. Benzolarsinigsäure, Phenylarsinigsäure $C_6H_7O_2As = C_6H_5 \cdot As(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Phenylarsinigsäure-anhydrid, Phenylarsenoxyd $C_6H_5OAs = C_6H_5 \cdot AsO$. *B.* Man erwärmt Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) mit Wasser und trägt in kleinen Portionen Natriumcarbonat ein (La Coste, Michaelis, *A.* **201**, 200). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). Schmilzt langsam erhitzt bei 129—130°, schnell erhitzt bei 150° (Grichkiewitch-Trohimowski, Mateyak, Zablotski, *Bl.* [4] **41** [1927], 1328); F: 144—146° (Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51** [1929], 3481). Mit Wasserdampf etwas flüchtig (La C., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in kaltem Benzol; kaum löslich in Ammoniak, leicht in Natronlauge, aus dieser Lösung durch Neutralisieren mit verd. Salzsäure wieder fällbar (La C., M.). — Beim Erhitzen von Phenylarsenoxyd über den Schmelzpunkt entstehen Triphenylarsin (S. 828) und Arsentrioxyd (La C., M.). Phenylarsenoxyd wird durch phosphorige Säure, Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure oder Natriumamalgam in Arsenobenzol $C_6H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$ (S. 887) übergeführt (M., Schulte, *B.* **14**, 912). Geht beim Erwärmen mit Salzsäure in Phenylarsendichlorid, beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure in Phenylarsendibromid (S. 831) über (La C., M.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung des Phenylarsenoxyds entsteht Phenylarsensulfid (S. 860) (Sch., *B.* **15**, 1955). Bei der Einw. von Chlor auf Phenylarsenoxyd wird Phenylarsinsäure-dichlorid $C_6H_5 \cdot AsOCl_2$ (S. 869), bei der von Brom Phenylarsinsäure-dibromid und Brombenzol erhalten (La C., M.).

Phenylarsinigsäure-dimethylester $C_8H_{11}O_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf Phenylarsendichlorid (S. 830) in absol. Äther (Michaelis, *A.* **320**, 286). — Farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit. Siedet unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt bei 220°. Kp_{18}: 116°. D^{20}: 1,343. — Wird durch Wasser oder Alkali in Phenylarsenoxyd (s. o.) und Methylalkohol zerlegt. Liefert mit trocknem Chlor Phenylorthoarsinsäure-dimethylester-dichlorid $C_6H_5 \cdot As(O \cdot CH_3)_2Cl_2$ (S. 869). Durch Einw. von Brom entstehen (nicht näher beschriebenes) Phenylarsinsäure-dibromid $C_6H_5 \cdot AsOBr_2$, Methylenbromid, Arsentribromid und Dibrombenzol.

Phenylarsinigsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Phenylarsendichlorid und Natriumäthylat in absol. Äther (Michaelis, *A.* **320**, 287). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{15}: 122°. — Bei der Einw. von trocknem Chlor entsteht Phenylorthoarsinsäure-diäthylester-dichlorid (S. 869). Wird durch Brom weitgehend verändert.

Diphenylarsinigsäure, „Diphenylarsinsäure" $C_{12}H_{11}O_2As = (C_6H_5)_2AsO \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von Diphenylorthoarsinigsäure-trichlorid $(C_6H_5)_2AsCl_3$ (S. 860) mit Wasser (MICHAELIS, *B.* **9**, 1569; M., LA COSTE, *A.* **201**, 223). Beim Behandeln des Anhydrids des Diphenylorthoarsinigsäure-dichlorids $[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$ (s. u.) mit Wasser (M., LA C., *A.* **201**, 230). Man übergießt Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (S. 845) mit der 5-fachen Menge Wasser, leitet bei einer Temperatur von 60—70° (nicht höher!) einen kräftigen Chlorstrom bis zur völligen Lösung des Diphenylarsenchlorids ein, dampft die Lösung zur Trockne ein und übergießt den Rückstand mit Wasser, wobei er zu einer voluminösen Krystallmasse von Diphenylarsinigsäure aufquillt (M., *A.* **321**, 151). Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Arsentrichlorid und 2 Mol.-Gew. Triphenylarsin 30 Stunden im geschlossenen Rohr auf 220°, gießt das erkaltete Reaktionsgemsich in Wasser, sättigt mit Chlor, filtriert, erhitzt mit überschüssiger Magnesiamischung zum Sieden, filtriert von neuem und säuert an (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 44). — Prismen (aus Alkohol). F: 174° (M., *B.* **9**, 1569; M., LA C.). D_4 (fest): 1,545 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (M., *B.* **9**, 1569), heißem Alkohol, kaum in Äther und Benzol (M., LA C.). 100 Tle. alkoh. Lösung enthalten bei 22° 11,80 Tle., bei 55° 57,70 Tle. (D., MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 361). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssiger phosphoriger Säure in Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade Bis-diphenylarsen $(C_6H_5)_2As \cdot As(C_6H_5)_2$ (S. 886) (M., *A.* **321**, 148). Geht beim Behandeln in äther. Lösung mit amalgamiertem Zinkstaub und konz. Salzsäure in Diphenylarsin (S. 827) über (D., W.). Wird von konz. Salpetersäure selbst beim Kochen nicht angegriffen (M., LA C.). Beim Eintragen von Diphenylarsinigsäure in ein gut gekühltes Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung $C_{12}H_{11}O_2As + HNO_3$ (s. u.) (M., *A.* **321**, 151; KAPPELMEIER, *R.* **49** [1930], 71). Erwärmt man Diphenylarsinigsäure mit einem Gemisch von 3 Tln. konz. Salpetersäure und 5 Tln. konz. Schwefelsäure langsam auf 100°, so erhält man Bis-[3-nitro-phenyl]-arsinigsäure (S. 860) (M., *A.* **321**, 151). — Diphenylarsinigsäure ist giftig (M., LA C.).

Metallsalze. Das Ammoniumsalz verliert über Schwefelsäure alles Ammoniak (M., LA C.). Die Salze der Alkalien und alkal. Erden sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich (M., LA C.). — $NaC_{12}H_{10}O_2As$ (bei 100°). Hygroskopisches Pulver (M., LA C.). — $Cu(C_{12}H_{10}O_2As)_2$. Hellblauer unlöslicher Niederschlag (M., LA C.). — $HO \cdot CuC_{12}H_{10}O_2As$ (M., LA C.). — $AgC_{12}H_{10}O_2As$. Niederschlag (M., *B.* **9**, 1569). — $Ba(C_{12}H_{10}O_2As)_2$ (bei 100°). Kaum krystallinische, etwas schmierige Masse (M., LA C.). — $Pb(C_{12}H_{10}O_2As)_2$. Krystalle (aus Wasser) (M., LA C.).

Verbindung $C_{12}H_{11}O_2As + HNO_3 = C_{12}H_{10}As(OH)_2 \cdot O \cdot NO_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KAPPELMEIER, *R.* **49** [1930], 71. — *B.* Beim Eintragen von Diphenylarsinigsäure in ein gut gekühltes Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (M., *A.* **321**, 151). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 125°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Diphenylarsinigsäure und Salpetersäure.

Phenylarsinigsäure-diphenylester $C_{18}H_{15}O_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumphenolat auf Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) (M., *A.* **320**, 287). Durch Erhitzen von Phenylarsendichlorid mit Phenol auf 200° (M., *A.* **320**, 288). — Farblose, nicht erstarrende Flüssigkeit. Kp_{15}: 245°. D^{20}: 1,32. — Wird durch Feuchtigkeit leicht in Phenylarsenoxyd (S. 858) und Phenol gespalten. Liefert bei Einw. von Chlor Phenylarsentetrachlorid (S. 869) und Trichlorphenol.

Phenylarsinigsäure-di-p-tolylester $C_{20}H_{19}O_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus p-Kresolnatrium und Phenylarsendichlorid in siedendem Xylol (M., *A.* **320**, 288). — Gelbliches Öl. Kp_{12}: 285°; D^{13}: 1,2989 (M., *A.* **320**, 288).

Phenylarsinigsäure-dibenzylester $C_{20}H_{19}O_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Hellgelbes Öl. Kp_{30}: 296°; D^{13}: 1,2853 (M., *A.* **320**, 289).

Phenylarsinigsäure-di-β-naphthylester $C_{26}H_{19}O_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot C_{10}H_7)_2$. *B.* Aus Phenylarsendichlorid und Natrium-β-naphtholat in Äther (M., *A.* **320**, 289). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 113—114°.

Brenzcatechinester der Phenylarsinigsäure $C_{12}H_9O_2As = C_6H_5 \cdot As{<}^{O}_{O}{>}C_6H_4$ s. Syst. No. 4720.

Diphenylorthoarsinigsäure-phenylester-dichlorid, Diphenylphenoxyarsin-dichlorid $C_{18}H_{15}OCl_2As = (C_6H_5)_2AsCl_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Chlor auf eine Lösung des Diphenylphenoxyarsins (S. 846) in Petroläther (M., *A.* **321**, 144). — Nadeln. F: 121° bis 122°. — Zersetzt sich an der Luft oder mit Wasser in Diphenylarsinigsäure (s. o.), Phenol und Salzsäure.

Anhydrid des Diphenylorthoarsinigsäure-dichlorids $C_{24}H_{20}OCl_4As_2 = [(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$. *B.* Aus Bis-[diphenylarsen]-oxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ und Chlor (M., LA COSTE, *A.* **201**, 230). — Weißes Pulver. F: 117°. Leicht löslich in heißem Benzol. — Setzt sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung um in Salzsäure und Diphenylarsinigsäure (s. o.).

Diphenylorthoarsinigsäure - trichlorid, Diphenylarsentrichlorid $C_{12}H_{10}Cl_3As$ = $(C_6H_5)_2AsCl_3$. *B.* Bei der Einw. von Chlor auf Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ (S. 845) (MICHAELIS, *B.* **9**, 1569; M., LA COSTE, *A.* **201**, 222). — Tafeln (aus Benzol). F: 191° (STEINKOPF, SCHMIDT, *B.* **61** [1928], 676); schmilzt unscharf bei 189° (KAPPELMEIER, *R.* **49** [1930], 79). — Zerfällt beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr auf 200° in Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ und Chlorbenzol (M., LA C.). Bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrome tritt Spaltung in Chlor und Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ ein (M., LA C.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Diphenylarsinigsäure (S. 859) (M.; M., LA C.).

Diphenylorthoarsinigsäure - phenylester - dibromid, Diphenylphenoxyarsin - dibromid $C_{18}H_{15}OBr_2As$ = $(C_6H_5)_2AsBr_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Diphenylphenoxyarsin (S. 846) in Petroläther (MICHAELIS, *A.* **321**, 145). — Gelbrote Krystalle. F: 100°.

Diphenylorthoarsinigsäure - chlorid - dibromid, Diphenylarsenchlorobromid $C_{12}H_{10}ClBr_2As$ = $(C_6H_5)_2AsClBr_2$. *B.* Bei der Einw. von trocknem Brom auf Diphenylarsenchlorid $(C_6H_5)_2AsCl$ unter Kühlung (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 227). — Wird durch Wasser unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff in Diphenylarsinigsäure (S. 859) übergeführt.

Diphenylorthoarsinigsäure-tribromid, Diphenylarsentribromid $C_{12}H_{10}Br_3As$ = $(C_6H_5)_2AsBr_3$. *B.* Bei Einw. einer äther. Bromlösung auf Diphenylarsin (S. 827) (DEHN, WILCOX, *Am.* **35**, 47). — Goldgelbe Platten, die bei 120° erweichen und bei 129° schmelzen. Greift die Haut stark an.

Phenylarsinigsäure-imid C_6H_6NAs = $C_6H_5 \cdot As:NH$. *B.* Durch Einleiten von trocknem Ammoniak zu einer Lösung von Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) in wasserfreiem Benzol (MICHAELIS, *A.* **320**, 291). — Weiße Krystallmasse. Sintert bei 265°, schmilzt bei 270°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther und absol. Alkohol. — Wird durch Wasser oder verd. Säuren sofort in Phenylarsenoxyd (S. 858) übergeführt.

4 - Jod - phenylarsinigsäure - anhydrid, [4-Jod-phenyl]-arsenoxyd C_6H_4OIAs = $C_6H_4I \cdot AsO$. *B.* Durch Behandeln von [4-Jod-phenyl]-arsendijodid $C_6H_4I \cdot AsI_2$ (S. 831) mit Wasser, Alkalien und Alkalicarbonaten (MAMELI, PATTA, *C.* **1909 II**, 1856). — F: 245° bis 250°. Löslich in allen Lösungsmitteln außer in Alkohol.

3 - Nitro - benzol-arsinigsäure - (1), 3-Nitro-phenylarsinigsäure[1]) $C_6H_6O_4NAs$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ bezw. $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsH(:O) \cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Auflösen von [3-Nitro-phenyl]-arsendichlorid (S. 831) in Natronlauge; man fällt durch Kohlendioxyd die freie Säure aus (MICHAELIS, LOESNER, *B.* **27**, 269). — Flocken. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkohol. Schwer löslich in Soda.

Bis-[3-nitro-phenyl]-arsinigsäure[2]) $C_{12}H_9O_6N_2As$ = $(O_2N \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Nitrierung von Diphenylarsinigsäure (S. 859) (M., *A.* **321**, 151). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 256°. Verpufft bei höherer Temperatur. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. — $HO \cdot CuC_{12}H_8O_6N_2As$. — $AgC_{12}H_8O_6N_2As$. Weißer Niederschlag. — $Ba(C_{12}H_8O_6N_2As)_2$. Schwach gelbliche Schüppchen. Leicht löslich in Wasser.

Phenylthioarsinigsäure - anhydrid, Phenylarsensulfid C_6H_5SAs = $C_6H_5 \cdot AsS$. *B.* Man leitet in die alkoh. Lösung von Phenylarsenoxyd (S. 858) Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein und wäscht das ausgeschiedene rohe Phenylarsensulfid zuerst mit Alkohol, dann zur Entfernung beigemengten Arsentrisulfids mit warmem Ammoniak, hierauf wiederum mit Alkohol aus (SCHULTE, *B.* **15**, 1956). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung von Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) (SCH.). — Nadeln (aus Benzol). F: 152°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, leicht in heißem Benzol und in Schwefelkohlenstoff. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Triphenylarsin (S. 828) und Arsentrisulfid. Wird von Salzsäure nicht angegriffen, von Salpetersäure zu Phenylarsinsäure (S. 868) oxydiert. Schwer löslich in Ammoniak und farblosem Schwefelammonium. Löst sich leicht in gelbem Schwefelammonium, Säuren fällen aus dieser Lösung die Verbindung $(C_6H_5)_2As_2S_3$ (S. 868). Liefert beim Erhitzen mit Diäthylquecksilber auf 120° Diäthylphenylarsin (S. 826) und Quecksilbersulfid.

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BERTHEIM, BENDA, *B.* **44**, 3297.

[2]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von WIELAND, RHEINHEIMER, *A.* **423** [1921], 36.

2. Arsinigsäuren $C_7H_9O_2As$.

1. *1-Methyl-benzol-arsinigsäure-(2), o-Toluolarsinigsäure, o-Tolylarsinigsäure* $C_7H_9O_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

o-Tolylarsinigsäure-anhydrid, o-Tolylarsenoxyd $C_7H_7OAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Beim Kochen von o-Tolyl-arsendichlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ (S. 832) mit Sodalösung (La Coste, Michaelis, *A.* **201**, 251). — Pulver. F: 145—146°. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther. Schwer löslich in Alkalien. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abscheidung von Arsentrioxyd. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure o-Tolyl-arsendichlorid.

2. *1-Methyl-benzol-arsinigsäure-(4), p-Toluolarsinigsäure, p-Tolylarsinigsäure* $C_7H_9O_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

p-Tolylarsinigsäure-anhydrid, p-Tolylarsenoxyd $C_7H_7OAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Beim Kochen von p-Tolyl-arsendichlorid mit Sodalösung (La Coste, Michaelis, *A.* **201**, 251). — Pulver. F: 156° [1] (La C., M., *A.* **201**, 252). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther; schwer löslich in Alkalien. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Abspaltung von Arsentrioxyd Tri-p-tolyl-arsin (S. 833). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht p-Tolyl-arsendichlorid.

Phenyl-p-tolyl-arsinigsäure, „Phenyl-p-tolyl-arsinsäure" $C_{13}H_{13}O_2As = (C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)AsO \cdot OH$. *B.* Man leitet Chlor in mit Wasser überschichtetes Phenyl-p-tolyl-arsenchlorid $(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)AsCl$ (S. 848) unter Erwärmen ein, bis Lösung erfolgt (M., *A.* **321**, 157). — Weiße Nädelchen (aus Wasser). F: 158—160° [2]. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in heißem Wasser und Benzol, schwer in Äther. — $AgC_{13}H_{12}O_2As$. Weißer Niederschlag.

Di-p-tolyl-arsinigsäure, „Di-p-tolyl-arsinsäure" $C_{14}H_{15}O_2As = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von Di-p-tolyl-arsentrichlorid (s. u.) mit Wasser (La Coste, *A.* **208**, 20). — Krystallkörner (aus Alkohol). F: 167°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Wird von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsinigsäure (S. 864) oxydiert. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — $AgC_{14}H_{14}O_2As$. Weißer Niederschlag.

Anhydrid des Phenyl-p-tolyl-orthoarsinigsäure-dichlorids $C_{26}H_{24}OCl_4As_2 = [(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)AsCl_2]_2O$. *B.* Aus Bis-[phenyl-p-tolyl-arsen]-oxyd $[(C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)As]_2O$ (S. 848) und Chlor (Michaelis, *A.* **321**, 157). — Nädelchen.

Phenyl-p-tolyl-orthoarsinigsäure-trichlorid, Phenyl-p-tolyl-arsentrichlorid $C_{13}H_{12}Cl_3As = (C_6H_5)(CH_3 \cdot C_6H_4)AsCl_3$. *B.* Aus Phenyl-p-tolyl-arsenchlorid (S. 848) und Chlor (M., *A.* **321**, 156). — Krystallinisch.

Di-p-tolyl-orthoarsinigsäure-trichlorid, Di-p-tolyl-arsentrichlorid $C_{14}H_{14}Cl_3As = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2AsCl_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in Di-p-tolyl-arsenchlorid (S. 848) (La C., *A.* **208**, 20). — Gelbliches Pulver. Zerfällt mit Wasser sofort in HCl und Di-p-tolyl-arsinigsäure (s. o.).

p-Tolylthioarsinigsäure-anhydrid, p-Tolylarsensulfid $C_7H_7SAs = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung des p-Tolylarsenoxyds (s. o.) (Michaelis, *A.* **320**, 302). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 146°. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

3-Nitro-4-methyl-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-arsensulfid $C_7H_6O_2NSAs = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot AsS$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 3-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure (S. 871) in Wasser von 70° mit Schwefelwasserstoff (M., *A.* **320**, 317). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther. Verpufft bei starkem Erhitzen.

3. *1-Methyl-benzol-arsinigsäure-(1¹), Toluol-ω-arsinigsäure, Benzylarsinigsäure* $C_7H_9O_2As = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot As(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

Dibenzylarsinigsäure, „Dibenzylarsinsäure" $C_{14}H_{15}O_2As = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2AsO \cdot OH$. *B.* Läßt man auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Arsentrichlorid und 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid in Äther bei Gegenwart von etwas Essigester Natrium einwirken, so bildet sich neben anderen Verbindungen (nicht isoliertes) Dibenzylarsentrichlorid, das zunächst durch Alkohol in die Verbindung $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2As(OH)_2Cl$ übergeführt wird; aus dieser erhält man durch heiße Natronlauge eine Lösung von dibenzylarsinigsaurem Natrium, aus der durch Neutrali-

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde von Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51** [1929], 3481 der Schmelzpunkt zu 188—190° gefunden.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4 Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] geben Blicke, Smith, *Am. Soc.* **51** [1929], 3482 den Schmelzpunkt zu 148—150° an.

sieren mit Salzsäure die freie Säure gefällt wird (MICHAELIS, PAETOW, *A*. **233**, 62). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, leicht in heißem Alkohol. — Scheidet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Arsen ab unter Bildung von Benzaldehyd und Dibenzyl. Wird beim Kochen mit verd. Salpetersäure nicht angegriffen; beim stundenlangen Kochen mit konz. Salpetersäure entstehen Benzoesäure und Arsensäure. Wird, in Alkohol und konz. Salzsäure gelöst, durch Zink oder eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure zu einem in Flocken sich ausscheidenden, unbeständigen Produkt reduziert, das unter Sauerstoffaufnahme leicht in Dibenzylarsinigsäure zurückverwandelt wird. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Benzylchlorid, Toluol und Arsentrichlorid zersetzt. Beim Behandeln von Dibenzylarsinigsäure in alkal. Lösung mit Schwefelwasserstoff entsteht Dibenzylmonothioarsinigsäure (s. u.).

$AgC_{14}H_{14}O_2As$. Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und in Alkohol. — $Ca(C_{14}H_{14}O_2As)_2 + 6H_2O$. Blätter (aus Alkohol). — $Ba(C_{14}H_{14}O_2As)_2 + 8H_2O$. Tafeln (aus Alkohol).

$C_{14}H_{15}O_2As + HCl = C_{14}H_{14}As(OH)_2Cl$. *B*. Beim Auflösen von Dibenzylarsinigsäure in heißer verdünnter Salzsäure (M., P.). Nadeln. F: 128°. Wird durch Wasser wieder in die freie Säure übergeführt. Beim Liegen an der Luft entsteht Benzylchlorid. — $C_{14}H_{15}O_2As + HBr = C_{14}H_{14}As(OH)_2Br$. Prismen. Zersetzt sich an der Luft sofort unter Bildung von Benzylbromid. — $C_{14}H_{15}O_2As + HNO_3 = C_{14}H_{14}As(OH)_2 \cdot O \cdot NO_2$. *B*. Durch Kochen von Dibenzylarsinigsäure mit Salpetersäure (D: 1,2 bis 1,3) (M., P.). Nadeln. F: 128—129°. Liefert mit Wasser Dibenzylarsinigsäure.

Dibenzylmonothioarsinigsäure $C_{14}H_{15}OSAs = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2AsO \cdot SH$ bezw. $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2AsS \cdot OH$. *B*. Man leitet anhaltend Schwefelwasserstoff in die alkal. Lösung der Dibenzylarsinigsäure und neutralisiert dann mit verd. Salzsäure (MICHAELIS, PAETOW, *A*. **233**, 90). — Blättchen (aus Alkohol). F: 197—199°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

3. Arsinigsäuren $C_8H_{11}O_2As$.

1. ***1.3-Dimethyl-benzol-arsinigsäure-(4), m-Xylol-arsinigsäure-(4), 2.4-Dimethyl-phenylarsinigsäure*** $C_8H_{11}O_2As$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3, CH_3, AsO_2H_2)

2.4-Dimethyl-phenylarsinigsäure-anhydrid, [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd $C_8H_9OAs = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsO$. *B*. Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 837) durch Einw. wäßr. Natriumcarbonatlösung (MICHAELIS, *A*. **320**, 332). — Körnchen, die sich in warmem Wasser harzig zusammenballen. Schmilzt gegen 220°.

2.4-Dimethyl-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsensulfid $C_8H_9SAs = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsS$. *B*. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung von [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd (s. o.) oder [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 837) (M., *A*. **320**, 332). — Weiße Nadeln (aus warmem Äther oder aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol). F: 169°.

2. ***1.4-Dimethyl-benzol-arsinigsäure-(2), p-Xylol-eso-arsinigsäure, 2.5-Dimethyl-phenylarsinigsäure*** $C_8H_{11}O_2As$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CH_3, AsO_2H_2, CH_3)

2.5-Dimethyl-phenylarsinigsäure-anhydrid, [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd $C_8H_9OAs = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsO$. *B*. Aus [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 838) durch Einw. von wäßr. Natriumcarbonatlösung (PASEL, Dissertation [Rostock 1895], S. 18; M., *A*. **320**, 332, 337). — F: 165° (P.; M.).

2.5-Dimethyl-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsensulfid $C_8H_9SAs = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsS$. *B*. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoh. Lösung von [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 838) oder von [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd (s. o.) (PASEL, Dissertation [Rostock 1895], S. 21; M., *A*. **320**, 332, 338). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 188° (P.; M.).

4. 1-tert.-Butyl-benzol-arsinigsäure-(4), 4-tert.-Butyl-phenylarsinigsäure $C_{10}H_{15}O_2As = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot As(OH)_2$ bezw. $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

4-tert.-Butyl-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-tert.-Butyl-phenyl]-arsenoxyd $C_{10}H_{13}OAs = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B*. Durch Einw. von wäßr. Natriumcarbonatlösung auf [4-tert.-Butyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 839) (M., *A*. **320**, 341). — Weißes krystallinisches Pulver. F: 89°. — Geht beim Behandeln mit konz. Salzsäure in [4-tert.-Butyl-phenyl]-arsendichlorid, mit phosphoriger Säure in 4.4'-Di-tert.-butyl-arsenobenzol $(CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$ (S. 888) über.

2. Monoarsinigsäuren $C_nH_{2n-11}O_2As$.

Arsinigsäuren $C_{10}H_9O_2As$.

1. ***Naphthalin-arsinigsäure-(1), α-Naphthylarsinigsäure*** $C_{10}H_9O_2As = C_{10}H_7 \cdot As(OH)_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

α-Naphthylarsinigsäure-anhydrid, α-Naphthylarsenoxyd $C_{10}H_7OAs = C_{10}H_7 \cdot AsO$. *B.* Durch Behandeln von α-Naphthylarsendichlorid (S. 840) mit Alkalilauge oder Lösungen von Alkalicarbonaten (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* **15**, 1954). — Pulver. F: 245°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Naphthalin, Arsen und Kohle.

2. ***Naphthalin-arsinigsäure-(2), β-Naphthylarsinigsäure*** $C_{10}H_9O_2As = C_{10}H_7 \cdot As(OH)_2$ bezw. $C_{10}H_7 \cdot AsH(:O) \cdot OH$.

β-Naphthylarsinigsäure-anhydrid, β-Naphthylarsenoxyd $C_{10}H_7OAs = C_{10}H_7 \cdot AsO$. *B.* Man versetzt die alkoh. Lösung des β-Naphthyl-arsendichlorids (S. 840) mit alkoh. Kalilauge und filtriert in wäßr. Salzsäure ein (M., *A.* **320**, 343). — Weißes Pulver. F: 270°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

B. Arsinigsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Oxy-Verbindungen und Arsinigsäuren sind.)

Arsinigsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Arsinigsäuren des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

1-Oxy-benzol-arsinigsäure-(4)-anhydrid, 4-Oxy-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-Oxy-phenyl]-arsenoxyd $C_6H_5O_2As = HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 114 g saurem 4-oxy-phenylarsinsaurem Natrium (S. 874) in 1,6 l Wasser mit 20 g Kaliumjodid und 520 ccm verd. Schwefelsäure (1:5) und sättigt bei ca. 18° mit schwefliger Säure (Höchster Farbw., D. R. P. 213594; *C.* **1909** II, 1097). — Weiße krystallinische Masse. Läßt sich unverändert über 240° erhitzen. Leicht löslich in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, Essigester, schwer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung. — Beim Erwärmen mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in neutraler Lösung entsteht 4.4'-Dioxy-arsenobenzol $HO \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (S. 889).

4-Methoxy-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-Methoxy-phenyl]-arsenoxyd $C_7H_7O_2As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-arsendichlorid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_2$ (S. 840) und Soda (MICHAELIS, WEITZ, *B.* **20**, 51). — Krystallinische Masse.

4-Äthoxy-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-Äthoxy-phenyl]-arsenoxyd $C_8H_9O_2As = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenyl]-arsendichlorid (S. 840) beim Behandeln mit Natriumcarbonat (M., *A.* **320**, 300). — F: 105°.

Bis-[4-oxy-phenyl]-arsinigsäure $C_{12}H_{11}O_4As = (HO \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von Bis-[4-amino-phenyl]-arsinigsäure (S. 866) und Zersetzung der entstandenen Diazoverbindung durch Wasserdampf (BENDA, *B.* **41**, 2371). — Platten (aus 50%iger Essigsäure). F: 239°. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Sehr leicht löslich in Laugen, Soda und Ammoniak; schwer löslich in kalter n-Salzsäure, reichlicher in der Wärme.

4-[Carboxymethyl-mercapto]-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-(Carboxymethyl-mercapto)-phenyl]-arsenoxyd $C_8H_7O_3SAs = HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Aus 4-[Carboxymethyl-mercapto]-phenylarsinsäure (S. 875) durch Erwärmen mit Phenylhydrazin und Methylalkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 216270; *C.* **1909** II, 2105). — Gibt mit Natriumamalgam das Natriumsalz des 4.4'-Bis-[carboxymethyl-mercapto]-arsenobenzols $HO_2C \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (S. 889).

2. Arsinigsäure des 2-Oxy-toluols (o-Kresols) $C_7H_8O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 349).

Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-arsinigsäure $C_{14}H_{15}O_4As = [HO \cdot C_6H_3(CH_3)]_2AsO \cdot OH$. *B.* Durch Diazotieren von Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-arsinigsäure (S. 867) und Ver-

kochen der entstandenen Diazoverbindung (BENDA, *B.* **41**, 2372). — Krystalle (aus 75%iger Essigsäure). F: 247°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, sehr wenig in siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin. Sehr leicht löslich in n-Natronlauge, verd. Sodalösung, Ammoniak; sehr wenig löslich in kalter, leicht in warmer n-Salzsäure.

C. Arsinigsäure einer Oxo-Verbindung.

(Verbindung, die zugleich Oxo-Verbindung und Arsinigsäure ist.)

Di-[campheryl-(3)]-arsinigsäure[1] $C_{20}H_{31}O_4As = \left[C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\CH-\end{smallmatrix}\right]_2 AsO\cdot OH$. *B.* Man gibt zu Natriumcampher (Bd. VII, S. 108), dargestellt durch Einw. von Natrium auf Campher in warmem Toluol, in Toluolsuspension allmählich unter Kühlung Arsentrichlorid, gelöst in Toluol, erhitzt das Gemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbad, gießt in Wasser, extrahiert mit warmer Natronlauge und säuert die alkal. Lösung an (MORGAN, MICKLETWAIT, *Soc.* **93**, 2146); daneben entstehen geringe Mengen Tri-[campheryl-(3)]-arsinoxyd-hydrat (S. 854) (Mo., Mi., *Soc.* **95**, 1476). — Farblose Prismen (aus Alkohol); F: 266° (Zers.); fast unlöslich in Wasser, Ligroin, löslich in Benzol, leicht löslich in Chloroform, Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: +186,6° (0,4890 g in 25 ccm Chloroform) (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 2146). — Zerfällt in der Kalischmelze in Campher und Arsensäure (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 2146). — $AgC_{20}H_{30}O_4As$. Krystallinisch (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 2147). — $Cd(C_{20}H_{30}O_4As)_2$. Krystallinisch (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 2147).

Chlorid $C_{20}H_{30}O_3ClAs = \left[C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\|\\CH-\end{smallmatrix}\right]_2 AsOCl$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Di-[campheryl-(3)]-arsinigsäure und Phosphorpentachlorid (Mo., Mi., *Soc.* **93**, 2147). — Farblose Krystalle (aus Benzol). F: 158°. $[\alpha]_D$: +106° (in Chloroform). Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

D. Arsinigsäuren einer Carbonsäure.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Arsinigsäuren sind.)

Benzol-carbonsäure-(1)-arsinigsäure-(4), Benzoesäure-arsinigsäure-(4), 4-Carboxy-phenylarsinigsäure $C_7H_7O_4As = (HO)_2As\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Carboxy-phenyl]-arsendijodid (S. 843) mit Sodalösung (LA COSTE, *A.* **208**, 14). — Nadeln (aus Wasser). Geht beim Erhitzen auf 145—160°, ohne zu schmelzen, in [4-Carboxy-phenyl]-arsenoxyd (s. u.) über. Löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser oder Alkohol. Wird von konz. Salzsäure nicht verändert. — $Ca(C_7H_6O_4As)_2$. Blättchen. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr langsam in Wasser. Geht bei 200° in das Calciumsalz des [4-Carboxy-phenyl]-arsenoxyds über.

4-Carboxy-phenylarsinigsäureanhydrid, [4-Carboxy-phenyl]-arsenoxyd $C_7H_5O_3As = OAs\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Carboxy-phenylarsinigsäure (s. o.) auf 145—160° (LA C., *A.* **208**, 14). — $AgC_7H_4O_3As$ (bei 70—80°). Weißer Niederschlag, spurenweise löslich in Wasser. — $Ca(C_7H_4O_3As)_2$. *B.* Durch Erhitzen des Calciumsalzes der 4-Carboxy-phenylarsinigsäure auf 200°.

Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsinigsäure $C_{14}H_{11}O_6As = HO\cdot AsO(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Man oxydiert Di-p-tolyl-arsinigsäure (S. 861) in alkal. Lösung mit der zur Überführung der beiden Methylgruppen in Carboxylgruppen erforderlichen Menge Kaliumpermanganat bei 50—60°, filtriert die erhaltene farblose Lösung ab und säuert das Filtrat mit verd. Salzsäure an (LA C., *A.* **208**, 21). — Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Wird von konz. Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor zu Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsenjodid (S. 855) reduziert. Die Salze krystallisieren schlecht.

Bis-[4-carbomethoxy-phenyl]-arsinigsäure $C_{16}H_{15}O_6As = HO\cdot AsO(C_6H_4\cdot CO_2\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz der Bis-[4-carboxy-phenyl]-arsinigsäure (s. o.) und Methyljodid im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (LA C., *A.* **208**, 23). — Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280° unzersetzt.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

E. Arsinigsäuren der Amine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Arsinigsäuren sind.)

Arsinigsäuren der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Arsinigsäuren des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

Bis-[x.x.x-tribrom-3-amino-phenyl]-arsinigsäure $C_{12}H_7O_2N_2Br_6As = (H_2N \cdot C_6HBr_3)_2 \cdot AsO \cdot OH$. *B.* Aus Bis-[bis-(3-amino-phenyl)-arsen]-sulfid (S. 857) und Bromwasser beim Erhitzen über freier Flamme (MICHAELIS, *A.* **321**, 153). — Weißes Pulver. F: 287°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

1-Amino-benzol-thioarsinigsäure-(3)-anhydrid, 3-Amino-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [3-Amino-phenyl]-arsensulfid $C_6H_6NSAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsS$. *B.* Man leitet einen kräftigen Schwefelwasserstoffstrom in eine Lösung von 3-Nitro-phenylarsinsäure (S. 869) in höchst konz. Ammoniak, erwärmt 12 Stdn. auf dem Wasserbade, fügt Ammoniak hinzu und leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein; man dampft dann ein, löst den Rückstand in Wasser, übersättigt mit sehr verd. Salzsäure, filtriert von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und fällt das Filtrat mit Ammoniak (MICHAELIS, LOESNER, *B.* **27**, 271). — Pulver. Erweicht bei 182° und schmilzt bei 188°. Leicht löslich in verdünnter, schwer in konzentrierter Salzsäure. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — $3C_6H_6NSAs + 2HCl$. — $3C_6H_6NSAs + H_2SO_4$. Amorpher Niederschlag.

1-Amino-benzol-arsinigsäure-(4)-anhydrid, 4-Amino-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-Amino-phenyl]-arsenoxyd $C_6H_6ONAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) mit Jodwasserstoffsäure, schwefliger Säure oder Phenylhydrazin (Höchster Farbw., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962). — Weiße Nadeln mit 2 H_2O; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Äther, Chloroform, Benzol; leicht löslich in Natronlauge, schwer in Ammoniak und Sodalösung; leicht löslich in verd. Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 206057). Erweicht beim Erhitzen auf 80° unter Wasserabgabe, bei 100° tritt lebhaftes Aufschäumen ein (Höchster Farbw., D. R. P. 206057). — Trägt man in eine methylalkoholische Lösung von [4-Amino-phenyl]-arsenoxyd Natriumamalgam ein, bis deutliche Wasserstoffentwicklung stattfindet, so erhält man 4.4'-Diaminoarsenobenzol $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (S. 889) (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **44** [1911], 1262). [4-Amino-phenyl]-arsenoxyd wird in methylalkoholischer Lösung durch Einw. von Schwefelwasserstoff in [4-Amino-phenyl]-arsensulfid (S. 866) übergeführt (Höchster Farbw., D. R. P. 205617; *C.* **1909** I, 807).

4-Dimethylamino-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd $C_8H_{10}ONAs = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, *B.* **41**, 1514. — *B.* Man mischt 15 g Dimethylanilin mit 25 g Arsentrichlorid und erwärmt zur Beendigung der Reaktion schließlich $^1/_4$ Stde. auf dem Wasserbade; das [4-Dimethylamino-phenyl]-arsendichlorid (S. 844) enthaltende Reaktionsprodukt trägt man in 700 ccm kalten Wassers ein und übersättigt die Lösung mit viel konz. Natronlauge; die filtrierte Lösung säuert man mit Salzsäure eben an und fällt dann durch Soda [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd aus (MICHAELIS, RABINERSON, *A.* **270**, 141). — Pulver. F: 75° [1]) (M., R.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol; sehr leicht löslich in verd. Salzsäure, löslich in viel konz. Natronlauge (M., R.). — Gibt beim Behandeln mit 30%igem Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Alkali 4-Dimethylamino-phenylarsinsäure (S. 879) (M., *B.* **41**, 1514). Wird in alkoh. Lösung von Natriumamalgam zu 4.4'-Bis-dimethylamino-arsenobenzol $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (S. 889) reduziert (M., R.). Konzentrierte Salzsäure erzeugt [4-Dimethylamino-phenyl]-arsendichlorid (S. 844) (M., R.). Bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd in alkoh. Lösung entsteht [4-Dimethylamino-phenyl]-arsensulfid (S. 866) (M., R.).

4-Diäthylamino-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-Diäthylamino-phenyl]-arsenoxyd $C_{10}H_{14}ONAs = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$. *B.* Analog der des [4-Dimethylamino-

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von RAUDNITZ, *B.* **60**, 746 wird für das [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd der Schmelzpunkt 95° angegeben.

phenyl]-arsenoxyds (MICHAELIS, RABINERSON, *A.* **270**, 146). — Pulver. F: 58°. Leicht löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Mineralsäuren.

Bis-[4-amino-phenyl]-arsinigsäure $C_{12}H_{13}O_2N_2As = (H_2N \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Neben 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) beim Erhitzen von Arsensäure mit überschüssigem Anilin auf 170—200° (BENDA, *B.* **41**, 2367, 2369). Neben 4-Amino-phenylarsinsäure beim Erhitzen von arsensaurem Anilin mit überschüssigem Anilin auf 180° (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **93**, 1184). — Nadeln (aus 50°/₀iger Essigsäure). F: 248—249° (Zers.) (P., R.), 232° (B.). Leicht löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol, warmem Eisessig, löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform (B.). Leicht löslich in überschüssigen Mineralsäuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien (B.). — Liefert beim Erhitzen mit Kaliumjodid und Schwefelsäure ausschließlich 4-Jod-anilin (B.; P., R.). — $NaC_{12}H_{12}O_2N_2As + 5$ oder $6\,H_2O$. Tafeln (aus Wasser) (P., R.). Beginnt bei 75° zu sintern, schmilzt bei 83° im Krystallwasser. Wird bei weiterem Erhitzen unter Wasserverlust wieder fest und schmilzt dann noch nicht bei 250°. Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in 1 Tl. Wasser. — $Ba(C_{12}H_{12}O_2N_2As)_2 + 7^1/_2\,H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol; löslich in 2 Tln. kaltem Wasser (P., R.).

Bis-[4-acetamino-phenyl]-arsinigsäure $C_{16}H_{17}O_4N_2As = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Bis-[4-amino-phenyl]-arsinigsäure (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **93**, 1185). Man gibt zu einer Lösung von 6 g Bis-[4-amino-phenyl]-arsinigsäure in 20 ccm n-Natronlauge 10 g Essigsäureanhydrid und läßt einige Zeit stehen (BENDA, *B.* **41**, 2370). — Krystallisiert aus Wasser mit $3\,H_2O$ in Nadeln, die bei 120° krystallwasserfrei sind und dann bei 275° schmelzen (P., R.). Weißes Krystallpulver oder bernsteinfarbige Prismen (aus Essigsäure). F: 263° (B.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, kaum löslich in Aceton und Äther; leicht löslich in verd. Lauge, in Ammoniak und Soda; löslich in überschüssiger warmer Salzsäure (B.). — Wird beim Kochen mit Natronlauge oder Salzsäure verseift (B.). — $NaC_{16}H_{16}O_4N_2As + 9\,H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 50° im Krystallwasser, verliert bei weiterem Erhitzen Krystallwasser, wird dann wieder fest und schmilzt dann noch nicht bei 250°; löslich in 1 Tl. Wasser, leicht löslich in Alkohol (P., R.).

4-Amino-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [4-Amino-phenyl]-arsensulfid $C_6H_6NSAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsS$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf eine wäßr. Lösung von 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) in Gegenwart von Salzsäure oder auf [4-Amino-phenyl]-arsenoxyd (S. 865) in methylalkoholischer Lösung unter Kühlung (Höchster Farbw., D. R. P. 205617; *C.* **1909** I, 807). — Gelblichweißes krystallinisches Pulver. Sintert von etwa 165° an, schmilzt gegen 180°. Leicht löslich in Anilin und Pyridin, ziemlich löslich in Aceton, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Eisessig, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in Natronlauge; der durch Säuren aus der alkal. Lösung gefällte Niederschlag löst sich im Überschuß der Säure wieder auf. Aus der Lösung in verd. Salzsäure fällt konz. Salzsäure das (nicht näher beschriebene) Hydrochlorid.

4-Dimethylamino-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [4-Dimethylamino-phenyl]-arsensulfid $C_8H_{10}NSAs = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsS$. *B.* Man leitet Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung des [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyds (S. 865) (MICHAELIS, RABINERSON, *A.* **270**, 143). — Nadeln (aus Chloroform). F: 187°. Unlöslich in Wasser. — Wird von kalter verdünnter Salzsäure unzersetzt gelöst, beim Erhitzen der Lösung bildet sich das salzsaure Salz des [4-Dimethylamino-phenyl]-arsendichlorids (S. 844). Unlöslich in Alkalien.

4-Diäthylamino-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [4-Diäthylamino-phenyl]-arsensulfid $C_{10}H_{14}NSAs = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung des [4-Diäthylamino-phenyl]-arsenoxyds (S. 865) (M., R., *A.* **270**, 147). — Nadeln. F: 155°. Sehr leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol.

2. Arsinigsäuren des 2-Amino-toluols (o-Toluidins) $C_7H_9N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 772).

2-Amino-toluol-arsinigsäure-(5)-anhydrid, 4-Amino-3-methyl-phenylarsinigsäure-anhydrid, [4-Amino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyd C_7H_8ONAs, s. nebenstehende Formel. *B.* Man gibt zu einer Lösung des Natriumsalzes der 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure (S. 882) verd. Schwefelsäure und Kaliumjodidlösung und leitet unter Kühlung schweflige Säure ein (Höchster Farbw., D. R. P. 212205; *C.* **1909** II, 485). — Weiße Krystalle, die unterhalb 100° erweichen und bei

CH3
·NH2
OAs·

etwa 160° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Ziemlich löslich in Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser; ziemlich löslich in verd. Salzsäure und Natronlauge.

2-Dimethylamino-toluol-arsinigsäure-(5)-anhydrid[1], **4-Dimethylamino-3-methyl-phenylarsinigsäure-anhydrid**[1], **[4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyd**[1] $C_9H_{12}ONAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 30 g Arsentrichlorid und 10 g Dimethyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 785) durch Erwärmen auf dem Wasserbade und darauffolgende Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **320**, 318). — Weißes amorphes Pulver. F: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren.

CH_3 · $N(CH_3)_2$ · OAs·

Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-arsinigsäure $C_{14}H_{17}O_2N_2As = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_2AsO \cdot OH$. *B.* Neben 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure (S. 882) beim Erhitzen von Arsensäure mit überschüssigem o-Toluidin auf 180—200° (BENDA, *B.* **41**, 2371). Neben 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure beim Erhitzen von arsensaurem o-Toluidin mit überschüssigem o-Toluidin auf 180—185° (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **93**, 1181). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus 35%iger Essigsäure). F: 247—249° (Zers.) (P., R.), 243° (B.). Sehr leicht löslich in heißem Methylalkohol und Eisessig, leicht in heißem Äthylalkohol, schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform; sehr leicht löslich in überschüssiger Mineralsäure, Soda, Natronlauge, Ammoniak (B.). — Liefert beim Kochen mit Jodkalium und Schwefelsäure in guter Ausbeute 5-Jod-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 841) (P., R.). — $NaC_{14}H_{16}O_2N_2As + 7^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° 5 H_2O, den Rest bei 130°; schmilzt bei 74—75° im Krystallwasser, verliert dann Wasser, wird wieder fest und schmilzt nicht bis 250°; löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol (P., R.).

Bis-[4-acetamino-3-methyl-phenyl]-arsinigsäure $C_{18}H_{21}O_4N_2As = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)]_2AsO \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-arsinigsäure (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **93**, 1183). Aus Bis-[4-amino-3-methyl-phenyl]-arsinigsäure in n-Natronlauge durch Essigsäureanhydrid (BENDA, *B.* **41**, 2372). — Krystallisiert aus Wasser mit $^2/_3 H_2O$ in Prismen, die bei 150° krystallwasserfrei werden und dann bei 242—244° schmelzen (P., R.). Prismen (aus 25%iger Essigsäure), die bei 237° erweichen und sich bei 255° unter Aufschäumen zersetzen (B.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (P., R.). Leicht löslich in verd. Alkalien, unlöslich in verd. Säuren (P., R.). — $NaC_{18}H_{20}O_4N_2As + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 106—107° im Krystallwasser; wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt dann noch nicht bei 250°; sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in Wasser; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (P., R.).

4-Dimethylamino-3-methyl-phenylthioarsinigsäure-anhydrid, [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsensulfid $C_9H_{12}NSAs = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoh. Lösung des [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyds (s. o.) (MICHAELIS, *A.* **320**, 320). — Hellgelbes krystallinisches Pulver. F: 65—67°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform.

F. Arsinigsäure einer Amino-carbonsäure.

2-Acetamino-benzoesäure-arsinigsäure-(5)-anhydrid, 4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinigsäureanhydrid, [4-Acetamino-3-carboxy-phenyl]-arsenoxyd $C_9H_8O_4NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot AsO$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf 4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure (S. 884) in methylalkoholischer Lösung in der Wärme (Höchster Farbw., D. R. P. 212205; *C.* **1909** II, 485). — Weißer Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen auf etwa 300°. Schwer löslich in heißem Wasser und in Eisessig, unlöslich in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, sowie in heißer verdünnter Salzsäure.

[1]) So formuliert in Anologie zn [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd (S. 865). **Redaktion des Handbuchs.**

4. Arsinsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot As(OH)_4$ bezw. $R \cdot AsO(OH)_2$.]

A. Arsinsäuren der Kohlenwasserstoffe.

1. Monoarsinsäuren $C_nH_{2n-5}O_3As$.

1. Benzolarsinsäure, Phenylarsinsäure $C_6H_7O_3As = C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Phenylarsin (S. 826) durch Luft oder konz. Salpetersäure (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3599; DEHN, *Am.* **33**, 149). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Phenylarsensulfid (S. 860) (SCHULTE, *B.* **15**, 1957). Aus Phenylarsinsäure-anhydrid $C_6H_5 \cdot AsO_2$ (S. 869) und Wasser (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 206). Aus Phenylorthoarsinsäure-tetrachlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_4$ (S. 869) oder Phenylarsinsäure-dichlorid $C_6H_5 \cdot AsOCl_2$ (S. 869) und Wasser (LA C., M., *A.* **201**, 203). Man diazotiert 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) und trägt die Diazolösung bei einer $+2^0$ nicht übersteigenden Temperatur in eine Lösung von technischem Natriumhypophosphit und Salzsäure ein (BERTHEIM, *B.* **41**, 1855). Aus Arsenobenzol $C_6H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$ (S. 887) durch Oxydationsmittel (M., SCHULTE, *B.* **15**, 1953). — *Darst.* Man übergießt 25 g Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) mit 100 ccm Wasser, leitet einen kräftigen Chlorstrom ein, bis alles Phenylarsendichlorid verschwunden ist; die Flüssigkeit erwärmt sich dabei so stark, daß die entstehende Phenylarsinsäure in Lösung geht; man verdampft wiederholt zur Trockne und reinigt die Phenylarsinsäure durch Umkrystallisieren (MICHAELIS, LOESNER, *B.* **27**, 265). — Säulen (aus Wasser). Beginnt bei 158^0 zu erweichen, ohne jedoch (infolge Übergang in das unschmelzbare Phenylarsinsäure-anhydrid) völlig zu schmelzen (LA C., M.); schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei $158-162^0$ unter Übergang in das Anhydrid (B.). D_4 (fest): 1,760 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). 100 Tle. wäßrige Lösung enthalten bei 28^0 3,25 Tle., bei 41^0 4,82 Tle., bei 52^0 8,52 Tle., bei 84^0 24,00 Tle.; 100 Tle. Lösung in $95^0/_0$igem Alkohol enthalten bei 26^0 15,51 Tle., bei 68^0 55,40 Tle. (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 360). — Zersetzt sich bei 24-stündigem Erhitzen auf 320^0 unter Bildung von Diphenyläther, Arsentrioxyd und Wasser (DEHN, WILLIAMS, *Am.* **40**, 117). Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (LA C., M.). Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Alkohol und phosphoriger Säure auf 180^0 im geschlossenen Rohr Arsenobenzol $C_6H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$ (S. 887) (M., SCHULTE, *B.* **15**, 1952). Bei der Reduktion von Phenylarsinsäure mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Phenylarsin (S. 826) (PALMER, DEHN, *B.* **34**, 3598; DEHN, *Am.* **33**, 147). Phenylarsinsäure läßt sich durch gewöhnliche konzentrierte Salpetersäure oder rote rauchende Salpetersäure gar nicht oder nur unvollkommen nitrieren (M., LOESNER, *B.* **27**, 265). Engt man eine Lösung von Phenylarsinsäure in wasserfreier Salpetersäure auf $^2/_3$ ihres Volums ein, so erhält man 3-Nitro-phenylarsinsäure (S. 869) (M., L.; vgl. BERTHEIM, BENDA, *B.* **44** [1911], 3297); diese entsteht auch beim Erhitzen von Phenylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure im geschlossenen Rohr auf $155-165^0$ (M., *A.* **320**, 294; vgl. dazu NIJK, *R.* **41** [1922], 496). Beim Kochen von Phenylarsinsäure mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Phenylarsendijodid (LA C., *A.* **208**, 13 Anm.). Phenylarsinsäure liefert beim Schmelzen mit Ätzkali Phenol (LA C., *A.* **208**, 9). Sättigt man eine ammoniakalische Lösung von Phenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff und säuert die das Ammoniumsalz der Phenyltrithioarsinsäure (S. 870) enthaltende Lösung mit Salzsäure an, so erhält man Phenylarsensesquisulfid $C_{12}H_{10}S_3As_2$ (s. u.) unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel (SCHULTE, *B.* **15**, 1957, 1959). Giftwirkung der Phenylarsinsäure: H. SCHULZ, *B.* **12**, 21; *A. Pth.* **11**, 152. — $KC_6H_6O_3As$ (bei 100^0). Amorph (LA C., M.). — $CuC_6H_5O_3As$. Hellgrünes Pulver (LA C., M.). — $Ag_2C_6H_5O_3As$. Krystallinisches Pulver oder glänzende Tafeln (M., *A.* **320**, 293). Unlöslich in Wasser; wird am Licht dunkel (DEHN, *Am.* **33**, 137, 150). — $Ca(C_6H_6O_3As)_2$. Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser (LA C., M.). — $CaC_6H_5O_3As + 2H_2O$. Nadeln (LA C., M.). — $Ba(C_6H_6O_3As)_2$. Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, etwas schwerer in heißem (LA C., M.). — $PbC_6H_5O_3As$. Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in verdünnter Salpetersäure (LA C., M.).

Phenylarsensesquisulfid $C_{12}H_{10}S_3As_2 = (C_6H_5)_2As_2S_3$. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, *A.* **320**, 302. — *B.* Man sättigt eine Lösung von Phenylarsinsäure in überschüssigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und säuert dann mit Salzsäure an (SCHULTE, *B.* **15**, 1957). — Weiße Nadeln (aus Alkohol oder Äther), gelbliche Säulen (aus Benzol), gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 130^0; leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, etwas schwerer in siedendem Eisessig, schwer in heißem Alkohol und Äther (SCH.). Fast unlöslich in Ammoniak, etwas löslich in Natronlauge (SCH.). — Wird von Salpetersäure zu Phenylarsin-

säure oxydiert (SCH.). Sehr leicht löslich in Natriumpolysulfid, dabei in das Natriumsalz der Phenyltrithioarsinsäure übergehend (SCH.).

Phenylarsinsäure-anhydrid, Phenylarsendioxyd $C_6H_5O_2As = C_6H_5 \cdot AsO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylarsinsäure auf 140° (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 205). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Geht beim Lösen in Wasser in Phenylarsinsäure über.

Phenylarsinsäure-dimethylester $C_8H_{11}O_3As = C_6H_5 \cdot As \cdot O(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von phenylarsinsaurem Silber mit der berechneten Menge Methyljodid in trocknem Äther (M., *A.* **320**, 293, 294). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{95}: 188°. D^{23}: 1,3946. Zerfällt durch Wasser leicht in Phenylarsinsäure und Methylalkohol.

Phenylarsinsäure-diäthylester $C_{10}H_{15}O_3As = C_6H_5 \cdot AsO(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von phenylarsinsaurem Silber mit der berechneten Menge Äthyljodid in trocknem Äther (M., *A.* **320**, 293, 294). — Kp_{15}: 168—170°. D^{15}: 1,318. — Gibt bei der Einw. von Chlor Phenylarsinsäure-dichlorid $C_6H_5 \cdot AsOCl_2$ (s. u.) und Chloral.

Phenylarsinsäure-dichlorid, Phenylarsenoxychlorid $C_6H_5OCl_2As = C_6H_5 \cdot AsOCl_2$. *B.* Aus Phenylarsentetrachlorid (s. u.) und 1 Mol.-Gew. Wasser (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 202). Beim Behandeln von Phenylarsenoxyd $C_6H_5 \cdot AsO$ (S. 858) mit Chlor (LA C., M., *A.* **201**, 202). — Krystallinisch. Raucht schwach an der Luft, dabei allmählich in Phenylarsinsäure übergehend. Schmilzt gegen 100°. — Im zugeschmolzenen Rohr auf 120° erhitzt, spaltet es sich in Chlorbenzol und Arsenoxychlorür AsOCl. Leicht löslich in Wasser, aus der Lösung krystallisiert Phenylarsinsäure.

Phenylorthoarsinsäure - dimethylester - dichlorid $C_8H_{11}O_2Cl_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot CH_3)_2Cl_2$. *B.* Aus Phenylarsinigsäure-dimethylester $C_6H_5 \cdot As(O \cdot CH_3)_2$ (S. 858) und Chlor (MICHAELIS, *A.* **320**, 287). — Krystallmasse. F: 90°. — Wird durch Feuchtigkeit oder auf Zusatz von Alkohol in Phenylarsinsäure, Methylalkohol und Salzsäure zerlegt.

Phenylorthoarsinsäure - diäthylester - dichlorid $C_{10}H_{15}O_2Cl_2As = C_6H_5 \cdot As(O \cdot C_2H_5)_2Cl_2$. *B.* Aus Phenylarsinigsäure-diäthylester und Chlor (M., *A.* **320**, 287). — Würfelförmige Krystalle. F: 95°.

Phenylorthoarsinsäure-tetrachlorid, Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5Cl_4As = C_6H_5 \cdot AsCl_4$. *B.* Man sättigt Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) mit Chlor (MICHAELIS, LA COSTE, *A.* **201**, 198). — Gelbe Nadeln. F: 45°. Zerfällt beim Erhitzen für sich im Druckrohr auf 150° glatt in Chlorbenzol und Arsentrichlorid. In Berührung mit Wasser entsteht erst Phenylarsinsäure-dichlorid $C_6H_5 \cdot AsOCl_2$ (s. o.) und dann Phenylarsinsäure. Leitet man Kohlendioxyd durch erwärmtes Phenylarsentetrachlorid, so wird es fast quantitativ in Chlor und Phenylarsendichlorid gespalten. Schwefeldioxyd wirkt auf Phenylarsentetrachlorid nicht ein. Beim Erwärmen mit Essigsäure entstehen Chloressigsäure und Phenylarsendichlorid.

4-Chlor-benzol-arsinsäure-(1), 4-Chlor-phenylarsinsäure $C_6H_6O_3ClAs = C_6H_4Cl \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Diazotieren von 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) mit Nitrit und Salzsäure und Behandeln der Diazolösung mit Kupferpulver bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur (BERTHEIM, *B.* **41**, 1856). — $Ba(C_6H_5O_3ClAs)_2$. Weiße Blättchen.

4 - Jod - benzol - arsinsäure - (1), 4 - Jod - phenylarsinsäure $C_6H_6O_3IAs = C_6H_4I \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) und versetzt die Diazolösung mit wäßr. Kaliumjodidlösung (BLUMENTHAL, HERSCHMANN, *C.* **1908** II, 1618). Man diazotiert 4-Amino-phenylarsinsäure mit ($3^1/_2$ Mol.-Gew. Chlorwasserstoff entsprechender) Salzsäure und ($1^1/_2$ Mol.-Gew.) Natriumnitrit und behandelt die entstandene Diazolösung (1 Mol.-Gew. Diazoniumsalz) nacheinander mit Salzsäure (1 Mol.-Gew. Chlorwasserstoff), Kaliumjodid (2 Mol.-Gew.), Kupfersulfat (2 Mol.-Gew. $CuSO_4$) und unterphosphorigsaurem Natrium (1 Mol.-Gew.) (MAMELI, PATTA, *C.* **1909** II, 1856; *G.* **40** I [1910], 133). — Schwach rosa gefärbte Nadeln (aus absol. Alkohol + heißem Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300° (B., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Aceton und Essigsäure, schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform, Essigester, Petroläther, Toluol (M., P.). Löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat (M., P.). — Pharmakologische Wirkung: M., P.

3-Nitro-benzol-arsinsäure-(1), 3-Nitro-phenylarsinsäure $C_6H_6O_5NAs = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. BERTHEIM, BENDA, *B.* **44** [1911], 3297. — *B.* Man kocht 10 g Phenylarsinsäure (S. 868) mit 80 g wasserfreier Salpetersäure, bis $^2/_3$ der Säure abdestilliert ist (MICHAELIS, LOESNER, *B.* **27**, 265). Beim Behandeln von Phenylarsinsäure mit Salpeterschwefelsäure im geschlossenen Rohr bei 155—165° (M., *A.* **320**, 294). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (M., L.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 2 Tle. Säure (M., L.). Schwer löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und

Ligroin (M., L.). — Beim Erhitzen von 3-Nitro-phenylarsinsäure in Wasser mit phosphoriger Säure entsteht 3.3'-Dinitro-arsenobenzol (S. 888) (M., L.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wäßrige Lösung von 3-Nitro-phenylarsinsäure entsteht [3-Nitro-phenyl]-arsensesquisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_3As_2$ (s. u.) (M., L.). Sättigt man eine ammoniakalische Lösung von 3-Nitro-phenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff, dampft die erhaltene Lösung ein, behandelt den Rückstand in Wasser mit sehr verdünnter überschüssiger Salzsäure und fügt zu der abfiltrierten Lösung Ammoniak, so erhält man [3-Amino-phenyl]-arsensulfid (S. 865) (M., L.). 3-Nitro-phenylarsinsäure gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung bei 50—60° 3-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) (BERTHEIM, *B.* **41**, 1657; Höchster Farbw., D. R. P. 206344; *C.* **1909** I, 963). Beim Erhitzen von 3-Nitro-phenylarsinsäure mit Brom und Wasser auf 200° entstehen 2-Brom-1-nitro-benzol und andere Produkte (M., L.). — $HO\cdot CuC_6H_5O_5NAs$. Krystallinisch. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (M., L.). — $Ag_2C_6H_4O_5NAs$. Pulveriger Niederschlag (M., L.). — $CaC_6H_4O_5NAs + H_2O$ (bei 110°). Blättchen. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (M., L.). — $Ba(C_6H_5O_5NAs)_2$. Krystallkrusten (M., L.).

[3-Nitro-phenyl]-arsensesquisulfid $C_{12}H_8O_4N_2S_3As_2 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2As_2S_3$. *B.* Durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 50—60° warme Lösung von 10 g 3-Nitro-phenylarsinsäure in 200 g Wasser und 12-stündiges Stehenlassen; man versetzt dann mit Ammoniak, filtriert und fällt das Filtrat mit Salzsäure (MICHAELIS, LOESNER, *B.* **27**, 270). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Benzol und Alkalien, schwerer in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

3-Nitro-phenyldithioarsinsäure-anhydrid, [3-Nitro-phenyl]-arsendisulfid $C_6H_4O_2NS_2As = O_2N\cdot C_6H_4\cdot AsS_2$. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 3.3'-Dinitro-arsenobenzol (S. 888), in Wasser suspendiert, mit Schwefel; man versetzt mit Ammoniak, filtriert und fällt das Filtrat mit Salzsäure (MICHAELIS, LOESNER, *B.* **27**, 270). — Pulver. Schmilzt gegen 80°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Chloroform und Äther. Leicht löslich in Alkalien.

Benzoltrithioarsinsäure, Phenyltrithioarsinsäure $C_6H_7S_3As = C_6H_5\cdot AsS(SH)_2$. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Phenylarsinsäure (SCHULTE, *B.* **15**, 1959). Das Natriumsalz (s. u.) wird erhalten, wenn man Phenylarsensulfid (S. 860) oder Phenylarsensesquisulfid $C_{12}H_{10}S_3As_2$ (S. 868) in schwefelhaltigem Natriumhydrosulfid löst, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet und den sirupösen Rückstand mit absol. Alkohol versetzt (SCH.). — Die freie Säure existiert nicht. Versetzt man die Lösung der Salze mit Säuren, so werden Phenylarsensesquisulfid und Schwefel gefällt. — $Na_2C_6H_5S_3As + 6H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. Arsinsäuren $C_7H_9O_3As$.

1. ***1-Methyl-benzol-arsinsäure-(2), o-Toluolarsinsäure, o-Tolylarsinsäure*** $C_7H_9O_3As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus o-Tolylarsentetrachlorid (s. u.) und Wasser (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 255). — Nadelbüschel (aus Wasser). F: 159—160°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Geht bei längerem Erhitzen auf die Schmelztemperatur in o-Tolylarsendioxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsO_2$ (s. u.) über. — $Ag_2C_7H_7O_3As$. Amorpher Niederschlag. — $CaC_7H_7O_3As$. Krystallinischer Niederschlag. In kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. — $Ba(C_7H_8O_3As)_2$. Krystallinisch. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heißem.

o-Tolylarsinsäure-anhydrid, o-Tolylarsendioxyd $C_7H_7O_2As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsO_2$. *B.* Bei längerem Erhitzen von o-Tolylarsinsäure (s. o.) auf die Schmelztemperatur (LA C., M., *A.* **201**, 256). — Krystallinische Masse.

o-Tolylarsinsäure-dichlorid, o-Tolylarsenoxychlorid $C_7H_7OCl_2As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsOCl_2$. *B.* Aus o-Tolylarsenoxyd $CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsO$ (S. 861) und Chlor (LA C., M., *A.* **201**, 253). — Hellgelbe Masse.

o-Tolylorthoarsinsäure-tetrachlorid, o-Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7Cl_4As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsCl_4$. *B.* Aus o-Tolyl-arsendichlorid $CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsCl_2$ (S. 832) und Chlor (LA C., M., *A.* **201**, 249). — Gelber Sirup. — Zersetzt sich mit Wasser unter Zischen in Salzsäure und o-Tolylarsinsäure.

2. ***1-Methyl-benzol-arsinsäure-(3), m-Toluolarsinsäure, m-Tolylarsinsäure*** $C_7H_9O_3As = CH_3\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus m-Tolylarsentetrachlorid (S. 871) durch Zersetzen mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **320**, 328). — Nadeln (aus Wasser). F: 150°; schmilzt

aber bereits beim Erhitzen mit Wasser. — $NH_4C_7H_8O_3As$. Krystallinische Krusten. Leicht löslich in Wasser. — Kupfersalz. Hellblauer Niederschlag. — Silbersalz. Weißer Niederschlag. — Calciumsalz. Blättchen. Schwer löslich in heißem, leicht in kaltem Wasser. — Phenylhydrazinsalz $C_6H_8N_2 + C_7H_9O_3As$. Blättchen (aus Alkohol).

m-Tolylarsinsäure-anhydrid, m-Tolylarsendioxyd $C_7H_7O_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2$. *B.* Durch Erhitzen von m-Tolylarsinsäure (S. 870) auf 220—230° (M., *A.* **320**, 328).

m-Tolylorthoarsinsäure-tetrachlorid, m-Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7Cl_4As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_4$. *B.* Aus m-Tolyl-arsendichlorid (S. 832) und Chlor (M., *A.* **320**, 327). — Krystallinische Masse. F: 38°. — Wird in Berührung mit Wasser rasch in m-Tolylarsinsäure (S. 870) und Salzsäure umgewandelt.

3. ***1-Methyl-benzol-arsinsäure-(4), p-Toluolarsinsäure, p-Tolylarsinsäure*** $C_7H_9O_3As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus p-Tolylarsentetrachlorid (s. u.) oder aus p-Tolylarsinsäure-dichlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsOCl_2$ (s. u.) durch Zersetzen mit Wasser (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 255).

Darst. Man übergießt p-Tolyl-arsendichlorid (S. 835) mit Wasser, erwärmt bis zum Schmelzen und leitet dann solange Chlor ein, bis klare Lösung erfolgt ist; beim Erkalten scheidet sich die p-Tolylarsinsäure aus (M., *A.* **320**, 303). — Nadeln (aus Wasser). — Geht bei 105—110° in p-Tolylarsendioxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2$ (s. u.) über (LA C., M.). p-Tolylarsinsäure wird in Eisessig durch Chromsäure unter Bildung von Arsensäure oxydiert (LA C., *A.* **208**, 3). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei etwa 60° 4-Carboxy-phenylarsinsäure (S. 876) (LA C.). Diese Säure entsteht besser und schneller beim Erhitzen von p-Tolylarsinsäure mit Salpetersäure (D: 1,2) im Einschmelzrohr auf 150° (M., *A.* **320**, 303). Beim allmählichen Eintragen von p-Tolylarsinsäure in ein abgekühltes Gemisch aus konz. Schwefelsäure und roter rauchender Salpetersäure erhält man 3-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure (s. u.) (M., *A.* **320**, 321). Leitet man in eine ammoniakalische Lösung von p-Tolylarsinsäure Schwefelwasserstoff ein und säuert nach 12-stdg. Stehen die Lösung mit Salzsäure an, so erhält man p-Tolylarsensesquisulfid $C_{14}H_{14}S_3As_2$ (s. u.) (M., *A.* **320**, 302). — $KC_7H_8O_3As$ (bei 100°). Weißes Pulver (LA C., M.). — $CuC_7H_7O_3As$. Blaugrüner Niederschlag (LA C., M.). — $Ag_2C_7H_7O_3As$. Krystallinisch (LA C., M.). — $Ca(C_7H_8O_3As)_2$ (bei 100°). Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser (LA C., M.). — $Ba(C_7H_8O_3As)_2$ (bei 100°). Nadeln (LA C., M.). — $PbC_7H_7O_3As$ (bei 100°). Niederschlag. Unlöslich in Wasser (LA C., M.).

p-Tolylarsensesquisulfid $C_{14}H_{14}S_3As_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2As_2S_3$. *B.* Man leitet in eine ammoniakalische Lösung von p-Tolylarsinsäure (s. o.) längere Zeit Schwefelwasserstoff und säuert nach etwa 12-stdg. Stehen mit Salzsäure an (MICHAELIS, *A.* **320**, 302). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 119—120°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in heißem Eisessig, Alkohol und Äther.

p-Tolylarsinsäure-anhydrid, p-Tolylarsendioxyd $C_7H_7O_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2$. *B.* Durch Erhitzen von p-Tolylarsinsäure (s. o.) auf 105—110° (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 257).

p-Tolylarsinsäure-dichlorid, p-Tolylarsenoxychlorid $C_7H_7OCl_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsOCl_2$. *B.* Aus p-Tolylarsenoxyd (S. 861) und Chlor (LA C., M., *A.* **201**, 253). — Hellgelbe Masse. F: 69°(?).

p-Tolylorthoarsinsäure-tetrachlorid, p-Tolylarsentetrachlorid $C_7H_7Cl_4As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_4$. *B.* Aus p-Tolyl-arsendichlorid (S. 835) und Chlor (LA C., M., *A.* **201**, 249). — Gelbe, halbflüssige Masse, die beim Abkühlen erstarrt.

p-Tolylarsinsäure-dibromid, p-Tolylarsenoxybromid $C_7H_7OBr_2As = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot AsOBr_2$. *B.* Aus p-Tolylarsenoxyd (S. 861) und Brom (LA C., M., *A.* **201**, 254). — Feste, rotgelbe Masse. — Liefert mit Wasser Bromwasserstoff und p-Tolylarsinsäure.

2-Nitro-toluol-arsinsäure-(4) [1], **3-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure** [1]) $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen von p-Tolylarsinsäure (s. o.) in ein abgekühltes Gemisch aus konz. Schwefelsäure und roter rauchender Salpetersäure (MICHAELIS, *A.* **320**, 321). — Nadeln oder Schüppchen (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°; verpufft, im Reagensglase durch direkte Flamme erhitzt; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin (M., *A.* **320**, 322). — Gibt in alkal. Lösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bei

CH_3 · NO_2 · $AsO(OH)_2$

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1586.

60—70° 3-Nitro-4-carboxy-phenylarsinsäure (S. 877) (M., *A.* **320**, 325). Gibt beim Erhitzen mit Wasser und phosphoriger Säure im geschlossenen Rohr im Wasserbade 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-arsenobenzol (S. 888) (MICHAELIS, *A.* **320**, 316). Liefert in wäßr. Lösung mit Schwefelwasserstoff bei 70° [3-Nitro-4-methyl-phenyl]-arsensulfid (S. 861) (M., *A.* **320**, 317), in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff 3-Amino-4-methyl-phenyltrithioarsinsäure (S. 882) (M., *A.* **320**, 324). — Salze: M., *A.* **320**, 323. — Die Alkalisalze sind nicht krystallisiert zu erhalten. — $CuC_7H_6O_5NAs + H_2O$. — $CaC_7H_6O_5NAs + H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_7H_7O_5NAs)_2$. Weiße Nädelchen. — $CoC_7H_6O_5NAs + H_2O$. Violette Krystalle. Färbt sich beim Erhitzen auf 180° ultramarinblau.

4. ***1-Methyl-benzol-arsinsäure-(1¹), Toluol-ω-arsinsäure, Benzylarsinsäure*** $C_7H_9O_3As = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Trikaliumarsenit und Benzyljodid in wäßrig-alkoholischer Lösung (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 354). — Nadeln. F: 167°. 100 Tle. wäßrige Lösung enthalten bei 22,5° 0,34 Tle., bei 27° 0,39 Tle., bei 97° 3,5 Tle.; 100 Tle. Lösung in 95%igem Alkohol enthalten bei 23° 0,87, bei 70° 5,91 Tle. — Wird beim Erhitzen in Benzylalkohol, Benzaldehyd, Stilben, Arsentrioxyd und Wasser gespalten. Bei Einw. von konz. Salzsäure entstehen Benzylchlorid und Arsentrioxyd, bei Einw. von konz. Schwefelsäure Dibenzyl, Benzaldehyd und Arsentrioxyd.

Benzyldithioarsinsäure-anhydrid, Benzylarsendisulfid $C_7H_7S_2As = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot AsS_2$. *B.* Aus Benzylarsinsäure (s. o.) bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff (DEHN, MC GRATH, *Am. Soc.* **28**, 355). — Gelbes, viscoses Öl. — Löst sich leicht in Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Stickoxyden. Wird beim Erhitzen unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Arsentrioxyd und Stilben zersetzt.

3. Arsinsäuren $C_8H_{11}O_3As$.

1. ***1.3-Dimethyl-benzol-arsinsäure-(4), m-Xylol-arsinsäure-(4), 2.4-Dimethyl-phenylarsinsäure*** $C_8H_{11}O_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsentetrachlorid (s. u.) durch Wasser (MICHAELIS, *A.* **320**, 333). Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd (S. 862) durch Einw. feuchter Luft (M., *A.* **320**, 334). Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 837) durch Einw. von feuchter Luft oder durch Oxydation in Eisessiglösung mit Wasserstoffsuperoxyd (M., *A.* **320**, 333). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210°. — Saures Ammoniumsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 136°.

CH_3 · CH_3 · $AsO(OH)_2$

2.4-Dimethyl-phenylarsinsäure-dichlorid, [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsenoxychlorid $C_8H_9OCl_2As = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsOCl_2$. *B.* Aus [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd (S. 862) und Chlor (M., *A.* **320**, 332). — Weiße Nadeln. F: 150°.

2.4-Dimethyl-phenylorthoarsinsäure-tetrachlorid, [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsentetrachlorid $C_8H_9Cl_4As = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsCl_4$. Durch Einw. von Chlor auf [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 837) (M., *A.* **320**, 276, 331). — Weiße Krystallmasse.

eso-Chlor-m-xylol-arsinsäure-(4), x-Chlor-2.4-dimethyl-phenylarsinsäure $C_8H_{10}O_3ClAs = (CH_3)_2C_6H_2Cl \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch längeres Zuleiten von Chlor zu mit Wasser überschichtetem [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 837) (M., *A.* **320**, **334**). — Nadeln. F: 165°.

eso-Dichlor-m-xylol-arsinsäure-(4), x.x-Dichlor-2.4-dimethyl-phenylarsinsäure $C_8H_9O_3Cl_2As = (CH_3)_2C_6HCl_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 837) (M., *A.* **320**, 334). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 193°.

eso-Nitro-m-xylol-arsinsäure-(4), x-Nitro-2.4-dimethyl-phenylarsinsäure $C_8H_{10}O_5NAs = (CH_3)_2C_6H_2(NO_2) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Auflösen von 2.4-Dimethyl-phenylarsinsäure (s. o.) in kalter roter rauchender Salpetersäure (M., *A.* **320**, 334). — Weiße Nadeln. F: 207°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther. Zersetzt sich oberhalb 306° unter Verpuffen.

2. ***1.4-Dimethyl-benzol-arsinsäure-(2), p-Xylol-eso-arsinsäure, 2.5-Dimethyl-phenylarsinsäure*** $C_8H_{11}O_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt 20 g [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 838) mit 200 ccm Wasser, erhitzt und leitet Chlor ein, bis Lösung erfolgt ist (MICHAELIS, *A.* **320**, 338). — Nadeln (aus Wasser). F: 223°. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol.

CH_3 · $AsO(OH)_2$ CH_3

2.5-Dimethyl-phenylarsinsäure-dichlorid, [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsenoxychlorid $C_8H_9OCl_2As = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsOCl_2$. *B.* Aus [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd (S. 862) und Chlor (M., *A.* **320**, 337). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°.

6(?)-Nitro-p-xylol-arsinsäure-(2), 3(?)-Nitro-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure[1]) $C_8H_{10}O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von 4 g 2.5-Dimethyl-phenylarsinsäure (S. 872) in 20 ccm abgekühlter wasserfreier Salpetersäure (M., *A.* **320**, 339). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Verpufft bei direktem Erhitzen.

CH_3
$(?)O_2N \cdot \cdot AsO(OH)_2$
CH_3

2.5-Dimethyl-phenyldithioarsinsäure-anhydrid, [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsendisulfid $C_8H_9S_2As = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot AsS_2$. *B.* Man leitet Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung der 2.5-Dimethyl-phenylarsinsäure (S. 872) und fällt mit Salzsäure (M., *A.* **320**, 338). — Krystalle (aus Benzol). F: 95°.

4. Arsinsäuren $C_9H_{13}O_3As$.

1. ***1-Isopropyl-benzol-arsinsäure-(4), Cumol-arsinsäure-(4), 4-Isopropyl-phenylarsinsäure*** $C_9H_{13}O_3As = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man übergießt [4-Isopropyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 838) mit Wasser, erhitzt und leitet Chlor ein, bis Lösung erfolgt ist (OBERG, Dissertation [Rostock 1897], S. 28; MICHAELIS, *A.* **320**, 277, 340). — Weiße Nadeln. F: 152°; leicht löslich in warmem Alkohol und heißem Wasser (O.; M.). — Gibt bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung 4-Carboxy-phenylarsinsäure (S. 876) (O.; M.).

2. ***1.2.4-Trimethyl-benzol-arsinsäure-(5), Pseudocumol-arsinsäure-(5), 2.4.5-Trimethyl-phenylarsinsäure*** $C_9H_{13}O_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man übergießt [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 839) mit Wasser, erhitzt und leitet Chlor ein, bis Lösung erfolgt ist (OBERG, Dissertation [Rostock 1897], S. 14; MICHAELIS, *A.* **320**, 340). — Weiße Nadeln. F: 224°; leicht löslich in warmem Alkohol und heißem Wasser (O.; M.). — $Ag_2C_9H_{11}O_3As$ (O.; M.).

CH_3
$\cdot CH_3$
$(HO)_2OAs \cdot$
CH_3

5. 1-tert.-Butyl-benzol-arsinsäure-(4), 4-tert.-Butyl-phenylarsinsäure

$C_{10}H_{15}O_3As = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von [4-tert.-Butyl-phenyl]-arsendichlorid (S. 839) in Eisessig mit Wasserstoffsuperoxyd (MICHAELIS, *A.* **320**, 342). — Weiße Nadeln. F: 193°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag_2C_{10}H_{13}O_3As$. Weißes amorphes Pulver.

2. Monoarsinsäuren $C_nH_{2n-11}O_3As$.

Arsinsäuren $C_{10}H_9O_3As$.

1. ***Naphthalin-arsinsäure-(1), α-Naphthylarsinsäure*** $C_{10}H_9O_3As = C_{10}H_7 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man leitet zu α-Naphthyl-arsendichlorid (S. 840) Chlor und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (KELBE, *B.* **11**, 1503). — Nadeln. F: 197°.

2. ***Naphthalin-arsinsäure-(2), β-Naphthylarsinsäure*** $C_{10}H_9O_3As = C_{10}H_7 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man behandelt β-Naphthyl-arsendichlorid (S. 840) mit Chlor und zersetzt das erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser (MICHAELIS, *A.* **320**, 344). — Nädelchen (aus Wasser). F: 155°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem, schwer in kaltem Wasser.

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF, *Am. Soc.* **40**, 1589.

B. Arsinsäuren der Oxy-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Oxy-Verbindungen und Arsinsäuren sind.)

Arsinsäuren der Monooxy-Verbindungen.

a) Arsinsäuren der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Arsinsäuren des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

1-Oxy-benzol-arsinsäure-(4), Phenol-arsinsäure-(4), 4-Oxy-phenylarsinsäure $C_6H_7O_4As = HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phenol mit krystallisierter Arsensäure auf 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 205616; *C.* **1909** I, 807). Aus 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Verkochen der entstandenen Diazolösung bei ca. 70° (Bertheim, *B.* **41**, 1854) oder durch Diazotieren in verd. Salzsaure und Eindampfen zur Trockne (Barrowcliff, Pyman, Remfry, *Soc.* **93**, 1895). — Nadeln (aus siedendem Aceton). F: 173—174° (Zers.) (Hö. F.), 170—174° (Ba., P., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther und Essigester; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (Hö. F.). — Geht bei der Reduktion mit schwefliger Säure, Jodwasserstoffsäure, Phenylhydrazin, Phosphortrichlorid oder Thionylchlorid in [4-Oxy-phenyl]-arsenoxyd $HO \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ (S. 863) (Hö. F., D. R. P. 213594; *C.* **1909** II, 1097), bei der Einw. von Zinn und Salzsäure, Zinnchlorür oder hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in 4.4'-Dioxy-arsenobenzol $HO \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (S. 889) über (Hö. F., D. R. P. 206456; *C.* **1909** I, 964). Mit Bromwasser entsteht 2.4.6-Tribrom-phenol (Be.). — $NaC_6H_6O_4As$ (bei 100°). Nädelchen (aus einer Mischung von 2 Vol. Alkohol + 1 Vol. Wasser), die meistens $2^1/_2$ H_2O enthalten; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (Be.).

1-Methoxy-benzol-arsinsäure-(4), Anisol-arsinsäure-(4), 4-Methoxy-phenylarsinsäure $C_7H_9O_4As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu einer Eisessiglösung des [4-Methoxy-phenyl]-arsendichlorids (S. 840) (Michaelis, *A.* **320**, 299). Aus [4-Methoxy-phenyl]-arsentetrachlorid (s. u.) und Wasser (M., Weitz, *B.* **20**, 51; vgl. M.). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 203° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (M., W.). — Geht bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in [4-Methoxy-phenyl]-arsendioxyd (s. u.) über (M., W.). — Silbersalz. Niederschlag (M., W.).

4-Methoxy-phenylarsinsäure-anhydrid, [4-Methoxy-phenyl]-arsendioxyd $C_7H_7O_3As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Methoxy-phenylarsinsäure (s. o.) auf 190—200° (Michaelis, Weitz, *B.* **20**, 52). — Geht beim Erhitzen mit Wasser wieder in 4-Methoxy-phenylarsinsäure über.

4-Methoxy-phenylorthoarsinsäure-tetrachlorid, [4-Methoxy-phenyl]-arsentetrachlorid $C_7H_7OCl_4As = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsCl_4$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-arsendichlorid (S. 840) und Chlor unter Kühlen mit Eiswasser (Michaelis, Weitz, *B.* **20**, 51). — Dicke, gelbe Flüssigkeit. — Liefert bei Einw. von Wasser 4-Methoxy-phenylarsinsäure (s. o.).

1-Äthoxy-benzol-arsinsäure-(4), Phenetol-arsinsäure-(4), 4-Äthoxy-phenylarsinsäure $C_8H_{11}O_4As = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Wasser überschichtetes [4-Äthoxy-phenyl]-arsendichlorid (S. 840) (Michaelis, *A.* **320**, 300). Man leitet in eine Lösung von 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) in absol. Alkohol Chlorwasserstoff, gibt Äthylnitrit unter Kühlung hinzu und erhitzt dann vorsichtig (Bertheim, *B.* **41**, 1854). — Weiße Prismen (aus Wasser). Der Schmelzpunkt variiert infolge Anhydrisierung; beim Einbringen in den ca. 175° heißen Schmelzkolben und raschen Erhitzen schmilzt die Substanz unter vorherigem Erweichen bei 185° unter starkem Aufsieden und unmittelbar folgendem Erstarren; ein zweiter Schmelzpunkt beim Erhitzen bis 245° wird nicht beobachtet (Be.). — Kupfer-, Silber- und Calciumsalz sind unlöslich in Wasser (M.).

1-Acetoxy-benzol-arsinsäure-(4), Acetyl-phenol-arsinsäure-(4), 4-Acetoxy-phenylarsinsäure $C_8H_9O_5As = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man kocht 12 g 4-Oxy-phenylarsinsäure (s. o.) 1 Stde. mit 36 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g konz. Schwefelsäure (Barrowcliff, Pyman, Remfry, *Soc.* **93**, 1895). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt nicht bis 250°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, kaltem Aceton. — $NaC_8H_8O_5As$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser) mit 3 H_2O. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion, schwer in Alkohol.

Phenoxyessigsäure-arsinsäure-(4), 4-[Carboxy-methoxy]-phenylarsinsäure $C_8H_9O_6As = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes der

4-Oxy-phenylarsinsäure (S. 874) mit Chloressigsäure und Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 216270; *C.* **1909** II, 2105). — Spießige Krystalle oder Täfelchen (aus Wasser oder Eisessig). Sintert oberhalb 150° und verkohlt bei höherer Temperatur. Löslich in Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Gibt mit Alkalien und Alkalicarbonaten leicht lösliche Salze. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ entsteht 4.4'-Bis-[carboxy-methoxy]-arsenobenzol $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot As:As\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 889).

[S-Phenyl-thioglykolsäure]-arsinsäure-(4), 4-[Carboxymethyl-mercapto]-phenylarsinsäure $C_8H_9O_5SAs = HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure, läßt die Diazoniumsalzlösung in eine 80° warme mit Soda versetzte Lösung von Kaliumäthylxanthogenat einfließen, erwärmt nach Zusatz von Natronlauge einige Stunden auf 90—100° und dampft die Lösung mit Chloressigsäure und Natronlauge ein (Höchster Farbw., D. R. P. 216270; *C.* **1909** II, 2105). — Gelbliche Nädelchen (aus Wasser). Sintert oberhalb 170° und schmilzt bei 187° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther und Benzol. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin und Methylalkohol entsteht [4-(Carboxymethyl-mercapto)-phenyl]-arsenoxyd $HO_2C\cdot CH_2\cdot S\cdot C_6H_4\cdot AsO$ (S. 863).

2. Arsinsäuren der Monooxy-Verbindungen C_7H_8O.

1. ***Arsinsäuren des 2-Oxy-toluols (o-Kresols)*** $C_7H_8O = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 349).

2-Oxy-toluol-arsinsäure-(5), o-Kresol-arsinsäure-(4) [1]**, 4-Oxy-3-methyl-phenylarsinsäure** $C_7H_9O_4As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Erhitzen von o-Kresol mit Arsensäure auf 140° (Höchster Farbw., D. R. P. 205616; *C.* **1909** I, 807). Durch Diazotieren von 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure (S. 882) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und Zersetzen der Diazoverbindung mit Wasserdampf (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1678; H. F., D. R. P. 206456; *C.* **1909** I, 964). — Weiße Säulen und Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 180°, wasserfrei bei 222° (B., K.). Leicht löslich in heißem Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester, kaum löslich in Äther, Chloroform und Ligroin (B., K.); leicht löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten (B., K.). — Geht bei Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-arsenobenzol $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot As:As\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (S. 889) über (H. F., D. R. P. 206456). — $NaC_7H_8O_4As + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol; 1 Tl. löst sich in 4 Gew.-Tln. kalten Wassers (BARROWCLIFF, PYMAN, REMFRY, *Soc.* **93**, 1896).

CH_3 / $\cdot OH$ / $(HO)_2OAs\cdot$

2-Acetoxy-toluol-arsinsäure-(5), Acetyl-o-kresol-arsinsäure-(4) [1]**, 4-Acetoxy-3-methyl-phenylarsinsäure** $C_9H_{11}O_5As = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 4-Oxy-3-methyl-phenylarsinsäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (BARROWCLIFF, PYMAN, REMFRY, *Soc.* **93**, 1896). — Nadeln (aus Aceton). F: 164—166°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton, leicht in Alkohol. — $NaC_9H_{10}O_5As + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. ***Arsinsäure des 3-Oxy-toluols (m-Kresols)*** $C_7H_8O = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 373).

3-Oxy-toluol-arsinsäure-(6), m-Kresol-arsinsäure(4) [2]**, 4-Oxy-2-methyl-phenylarsinsäure** $C_7H_9O_4As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Kresol mit Arsensäure auf etwa 170° (Höchster Farbw., D. R. P. 205616; *C.* **1909** I, 807). — Sintert bei 160° und schmilzt bei 183—185° (Zers.).

CH_3 / $(HO)_2OAs\cdot$ / $\cdot OH$

b) Arsinsäure einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$.

1-Oxy-naphthalin-arsinsäure-(4), Naphthol-(1)-arsinsäure-(4), [4-Oxy-naphthyl-(1)]-arsinsäure $C_{10}H_9O_4As = HO\cdot C_{10}H_6\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Diazotieren von [4-Amino-naphthyl-(1)]-arsinsäure (S. 883) mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „o-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

[2]) Bezifferung der vom Namen „m-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 373.

Erwärmen der Diazolösung (W. ADLER, D. R. P. 205775; *C.* **1909 I,** 881; O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41,** 934). — Farblose Nädelchen oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, kaum in Äther, Petroläther, Ligroin und Chloroform (W. A.). — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (W. A.; O. A., R. A.).

C. Arsinsäuren der Carbonsäuren.

(Verbindungen, die zugleich Carbonsäuren und Arsinsäuren sind.)

1. Arsinsäuren der Monocarbonsäuren.

Arsinsäuren der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Arsinsäuren der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

Benzol-carbonsäure-(1)-arsinsäure-(3), Benzoesäure-arsinsäure-(3), 3-Carboxy-phenylarsinsäure (m-Benzarsinsäure) $C_7H_7O_5As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus m-Tolylarsinsäure (S. 870) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MICHAELIS, *A.* **320,** 329). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Geht beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in ihr Anhydrid (s. u.) über. — $Ag_3C_7H_4O_5As$. Weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $CaC_7H_5O_5As$. Vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

3-Carboxy-phenylarsinsäureanhydrid, [3-Carboxy-phenyl]-arsendioxyd $C_7H_5O_4As = O_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus 3-Carboxy-phenylarsinsäure (s. o.) beim Erhitzen (M., *A.* **320,** 330). — Gelbliches Pulver. — Geht beim Erwärmen mit Wasser wieder in 3-Carboxy-phenylarsinsäure über.

Benzol-carbonsäure-(1)-arsinsäure-(4), Benzoesäure-arsinsäure-(4), 4-Carboxy-phenylarsinsäure (p-Benzarsinsäure) $C_7H_7O_5As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus p-Tolylarsinsäure (S. 871) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (LA COSTE, *A.* **208,** 3). Durch 12-stündiges Erhitzen von 3 g p-Tolylarsinsäure mit 40 g Salpetersäure (D: 1,2) im Druckrohr auf 150° (MICHAELIS, *A.* **320,** 303). — *Darst.* Man diazotiert 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure, trägt die Diazoniumsalzlösung in 70° warme Kaliumcuprocyanidlösung ein und verseift die entstandene (nicht näher beschriebene) 4-Cyan-phenylarsinsäure durch Kochen mit Kali (BERTHEIM, *B.* **41,** 1857). — Durchsichtige Tafeln oder Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Eisessig (LA C.). — Geht beim Erhitzen auf 210° in 4-Carboxy-phenylarsinsäureanhydrid (s. u.) über (LA C.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Phenol (LA C.). Trocknes Brom wirkt im Druckrohr bei 100° substituierend (LA C.). Beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor entsteht [4-Carboxy-phenyl]-arsendijodid (S. 843) (LA C.). Das Kaliumsalz (s. u.) liefert mit Phosphorpentachlorid ein Chlorid, das mit Wasser 4-Carboxy-phenylarsinsäure regeneriert; mit Phosphortrichlorid entsteht ein Produkt, welches bei Zersetzung mit Wasser [4-Carboxy-phenyl]-arsendichlorid (S. 843) liefert (LA C.). — $KC_7H_6O_5As + C_7H_7O_5As$. Tafeln. Triklin (WULFF, *A.* **208,** 7). Verliert bei 160—170° $2H_2O$; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (LA C.). — $Ag_3C_7H_4O_5As$. Amorpher Niederschlag; löslich in Salpetersäure und in Ammoniak (LA C.). — $CaC_7H_5O_5As + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (LA C.).

4-Carbomethoxy-phenylarsinsäure $C_8H_9O_5As = (HO)_2OAs \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz der 4-Carboxy-phenylarsinsäure (s. o.) mit Methyljodid im Druckrohr auf 100°, nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf und läßt das Lösungsmittel verdunsten (LA COSTE, *A.* **208,** 12). — Krystallkrusten. Kaum löslich in Äther, leicht in Alkohol. Schmilzt nicht beim Erhitzen. — Wird beim Erwärmen mit Alkalien verseift.

4-Carboxy-phenylarsinsäureanhydrid, [4-Carboxy-phenyl]-arsendioxyd $C_7H_5O_4As = O_2As \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Carboxy-phenylarsinsäure (s. o.) auf 210° (LA COSTE, *A.* **208,** 5). — Gelbliches Pulver. Löst sich in siedendem Alkohol und scheidet sich daraus in undeutlich krystallinischen Krusten aus. Zersetzt sich bei 230°, ohne zu schmelzen.

2-Nitro-benzol-carbonsäure-(1)-arsinsäure-(4), 2-Nitro-benzoesäure-arsinsäure-(4), 3-Nitro-4-carboxy-phenylarsinsäure $C_7H_6O_7NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure (S. 871) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 60—70° (M., *A.* **320**, 325). — Weiße Nädelchen (aus Wasser + konz. Salzsäure). Schmilzt nicht bis 300°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

CO₂H · NO₂ · AsO(OH)₂

2. Arsinsäuren der Monocarbonsäuren $C_8H_8O_2$.

1. *Arsinsäure der 3-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 475).

m-Toluylsäure-arsinsäure-(4 oder 6)[1], **2 oder 4-Methyl-4 oder 2-carboxy-phenylarsinsäure** $C_8H_9O_5As$, Formel I oder II. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylarsinsäure (S. 872) durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (MICHAELIS, *A.* **320**, 335). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 300°. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verliert beim Erhitzen auf 190° 1 Mol. Wasser unter Anhydridbildung. — $Ag_2C_8H_7O_5As$.

I. CO₂H · CH₃ · AsO(OH)₂ II. CO₂H · (HO)₂OAs · CH₃

2. *Arsinsäure der 4-Methyl-benzoesäure* $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

p-Toluylsäure-arsinsäure-(2 oder 3)[2], **5 oder 2-Methyl-2 oder 5-carboxy-phenylarsinsäure** $C_8H_9O_5As$, Formel III oder IV. *B.* Durch Oxydation der 2.5-Dimethyl-phenylarsinsäure (S. 872) in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (M., *A.* **320**, 339). — Weiße Krystalle. F: 208°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $Ag_2C_8H_7O_5As$. Weiß, amorph.

III. CO₂H · AsO(OH)₂ · CH₃ IV. CO₂H · AsO(OH)₂ · CH₃

2. Arsinsäure einer Dicarbonsäure.

Benzol-dicarbonsäure-(1.3)-arsinsäure-(4), Isophthalsäure-arsinsäure-(4), 2.4-Dicarboxy-phenylarsinsäure $C_8H_7O_7As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylarsinsäure (S. 872) durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MICHAELIS, *A.* **320**, 335). — Farblose Krystalle (aus Äther + Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

CO₂H · CO₂H · AsO(OH)₂

D. Arsinsäure einer Oxy-carbonsäure.

(Verbindung, die zugleich Oxy-carbonsäure und Arsinsäure ist.)

2-Oxy-benzol-carbonsäure-(1)-arsinsäure-(5), Salicylsäure-arsinsäure-(5)[3], **4-Oxy-3-carboxy-phenylarsinsäure** $C_7H_7O_6As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure (S. 884) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Zersetzung der Diazoverbindung durch Wasserdampf (O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41**, 933; W. ADLER, (D. R. P. 215251; *C.* **1909** II, 1709; KAHN, BENDA, *B.* **41**, 3863). — Täfelchen oder Nadeln (aus Wasser). Fängt von 325° ab an, sich unter Zusammensintern und Dunkelfärbung zu zersetzen (K., B.); schmilzt nicht bis 355° (K., B.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eis-

CO₂H · OH · (HO)₂OAs

[1]) Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

[2]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

[3]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

essig (K., B.), mäßig löslich in Aceton, kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther, Ligroin, Benzol und Chloroform (W. A.). Färbt in wäßr. Lösung Kongopapier blau; wird durch Eisenchlorid rot gefärbt (K., B.). — Beim Kochen mit Salpetersäure wird der Arsensäurerest abgespalten (W. A.). — Alkalisalze. In Wasser leicht löslich, durch Alkohol in krystallisierter Form fällbar (W. A.).

E. Arsinsäuren der Amine.

(Verbindungen, die zugleich Amine und Arsinsäuren sind.)

Arsinsäuren der Monoamine.

a) Arsinsäuren der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Arsinsäuren des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

4-Chlor-1-amino-benzol-arsinsäure-(2), 5-Chlor-2-amino-phenylarsinsäure $C_6H_7O_3NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) und Arsensäure bei 195—200° (BENDA, *B.* **42**, 3622). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 207°. Sehr wenig löslich in Äther, Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, Alkohol, sehr leicht in Methylalkohol.

NH_2 · $AsO(OH)_2$ · Cl

1-Amino-benzol-arsinsäure-(3), 3-Amino-phenylarsinsäure $C_6H_8O_3NAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-phenylarsinsäure (S. 869) mit Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung bei 50—60° (BERTHEIM, *B.* **41**, 1656; Höchster Farbw., D. R. P. 206344; *C.* **1909** I, 963). Durch Erhitzen einer ammoniakalischen, mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von 3-Nitro-phenylarsinsäure am Rückflußkühler und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Kupfersulfat in alkal. Lösung (B.; Hö. Fa.; vgl. MICHAELIS, LOESNER, *B.* **27**, 271). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 214° unter Dunkelfärbung (B.). Löslich in ca. 200 Tln. kaltem Wasser, in ca. 50 Tln. siedendem Wasser, kaum löslich in organischen Lösungsmitteln; sehr leicht in Alkalien, Soda, Natriumdicarbonat und Ammoniak (B.). — Mit Bromwasser entsteht eine gebromte Aminophenylarsinsäure (B.). Mit 4-Nitro-diazobenzol entsteht ein gelber, in Alkali mit roter Farbe löslicher Farbstoff (B.). — Magnesiumsalz. Flockiger Niederschlag (B.).

1-Amino-benzol-arsinsäure-(4), 4-Amino-phenylarsinsäure, Arsanilsäure $C_6H_8O_3NAs = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von arsensaurem Anilin (Bd. XII, S. 118) auf 190—200° (BÉCHAMP, *C. r.* **56**, 1172; *J.* **1863**, 414; EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **40**, 3292; vgl. FOURNEAU, *C.* **1907** II, 1008). Zur Reinigung führt man das Rohprodukt in das Natriumsalz über und setzt aus diesem die Säure durch die äquivalente Menge Salzsäure in Freiheit (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674). — *Darst.*: Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 63. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Verliert bei 150° ein Mol. Wasser unter Bildung eines (nicht näher beschriebenen) Anhydrids $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO_2$ (BARROWCLIFF, PYMAN, REMFRY, *Soc.* **93**, 1900 Anm.). Beginnt bei 280° sich zu bräunen, kann aber über 350° erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder sich völlig zu zersetzen (BENDA, K.). Leicht löslich in siedendem Wasser, siedendem Alkohol (BÉCH.) und Methylalkohol (E., BERT.), löslich in Glycerin (WOLFF, D. R. P. 213394; *C.* **1909** II, 1102), schwer in kaltem Wasser, kaltem Alkohol (BÉCH.) und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform (E., BERT.). Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, löslich in Mineralsäuren (E., BERT.). — 4-Amino-phenylarsinsäure liefert bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat Phenazin-diarsinsäure-(2.6) (Syst. No. 3793) (BA., PY., RE.). Wird durch Jodwasserstoffsäure oder schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch methylalkoholische Phenylhydrazinlösung bei Siedetemperatur zu [4-Amino-phenyl]-arsenoxyd $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ (S. 865) reduziert; durch Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure oder von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ entsteht 4.4'-Diamino-arsenobenzol $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot As:As \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (S. 889) (Höchster Farbw., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962). Wird durch Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Salzsäure zu [4-Amino-phenyl]-arsensulfid $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot AsS$ (S. 866) reduziert (Hö. Fa.,

D. R. P. 205617; *C.* **1909** I, 807; vgl. BÉCH.; LOCKEMANN, PAUCKE, *C.* **1908** II, 1542). Spaltet erst beim Erhitzen der wäßr. Lösung unter Druck über Siedetemperatur oder bei der Kalischmelze Anilin und Arsensäure ab (E., BERT.). Liefert beim Kochen mit Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure 4-Jod-anilin (E., BERT.). 4-Amino-phenylarsinsäure ist leicht diazotierbar (E., BERT.; SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 205449; *C.* **1909** I, 600); die Diazoverbindung (S. 886) läßt sich mit Phenolen und Aminen zu Azofarbstoffen kuppeln (E., BERT.; BA., PY., RE.; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 212018, 212304, 216223; *C.* **1909** II, 487, 769, 2106). 4-Amino-phenylarsinsäure gibt mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden Kondensationsprodukte (SP. Stud., D. R. P. 193542; *C.* **1908** I, 998).

Natriumsalz, Atoxyl, Soamin (vgl. zu diesem Namen *P. C. H.* **49**, 745) $NaC_6H_7O_3NAs$ + aq. *B.* Durch Lösen von Arsanilsäure in so viel konzentrierter heißer Natronlauge, daß Lackmus gerade schwach gebläut wird, und Eingießen der alkal. Lösung in Alkohol (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674). Weißes Krystallpulver. Krystallisiert aus Wasser mit 6 H_2O, aus verd. Alkohol mit 2 H_2O (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **40**, 3296). Der Krystallwassergehalt des Handelsproduktes ist schwankend (E., BERT.; ZERNIK, *C.* **1908** I, 1203). Wasserfrei leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, fast unlöslich in Äthylalkohol (E., BERT.). Das Handelsprodukt löst sich in ca. 6 Tln. Wasser von 17° (FOURNEAU, *C.* **1907** II, 1008). Zum Verhalten von Atoxyl im Organismus vgl.: BLUMENTHAL, HERSCHMANN, *C.* **1908** II, 88; BL., *C.* **1909** I, 949; BL., JACOBY, *Bio. Z.* **16**, 20; LOCKEMANN, PAUCKE, *C.* **1908** II, 1542; LOCK., *C.* **1909** I, 949; BREINL, NIERENSTEIN, *C.* **1909** I, 1177; IGERSHEIMER, *A. Pth.* **1908** Supplem., 282; IG., ROTHMANN, *H.* **59**, 256; IG., ITAMI, *A. Pth.* **61**, 18. Weiteres über das biochemische Verhalten des Atoxyls s. bei BAUM in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 226; S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese [Berlin 1927]. Atoxyl fand Verwendung gegen Schlafkrankheit (THOMAS, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. B.* **76**, 589; TH., BREINL, *Liverpool School of Tropical Medicine, Memoir* XVI [1905]; *P. C. H.* **47**, 928; KOCH, *Dtsch. med. Wschr.* **33**, 1889; vgl. BERTHEIM, Handbuch der organischen Arsenverbindungen [Stuttgart 1913], S. 83 ff.; RAIZISS-GAVRON, Organic Arsenical Compounds [New York 1923], S. 510, 511). Verwendung zur Darstellung eines Gold in kolloidaler Lösung enthaltenden Präparates: POULENC frères, D. R. P. 206343; *C.* **1909** I, 963. Zum Nachweis von Atoxyl versetzt man 10 ccm einer 0,2%igen wäßrigen Atoxyl-Lösung mit 10 Tropfen 8%iger Manganchlorürlösung und hierauf mit 3 Tropfen 20%igen Ammoniaks. Nachdem sich der weiße Niederschlag von Manganoxydulhydrat im Laufe einiger Sekunden zu braunem Manganoxydhydrat oxydiert hat, säuert man mit Schwefelsäure an; bei Gegenwart von Atoxyl löst sich der Niederschlag ohne Rückstand unter Rotfärbung der Flüssigkeit auf (CRONER, *Ch. Z.* **31**, 948). Nachweis von Atoxyl durch Diazotierung und Kupplung mit einem Naphthylamin zu einem roten Azofarbstoff: LOCK., PAU., *C.* **1908** II, 1542; COVELLI, *Ch. Z.* **32**, 1006. Über eine weitere Methode zum Nachweis von Atoxyl vgl. BOUGAULT, *C.* **1907** II, 1117. Verhalten von Atoxyl zu verschiedenen Agenzien: MONFERRINO, *C.* **1908** II, 1897. — Silbersalz $AgC_6H_7O_3NAs$. Prismen. Sehr wenig löslich (BÉCHAMP, *C. r.* **56**, 1174; *J.* **1863**, 414). — Quecksilbersalz, Asyphil (Asiphyl), Aspirochyl $Hg(C_6H_7O_3NAs)_2$. Weißes Pulver. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien; löslich in Säuren und verd. Alkalien (MAMELI, CIUFFO, *C.* **1908** II, 1891; **1909** I, 1034; II, 1817).

$C_6H_8O_3NAs + HCl$. Löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol; wird durch Äther aus diesen Lösungen abgeschieden (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **40**, 3295).

4-Dimethylamino-phenylarsinsäure, N.N-Dimethyl-arsanilsäure $C_8H_{12}O_3NAs = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd (S. 865) beim Behandeln mit Wasser und rotem Quecksilberoxyd (MICHAELIS, *A.* **320**, 295) oder mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Alkali (M., *B.* **41**, 1514; D. R. P. 200065; *C.* **1908** II, 360). In geringer Ausbeute durch Methylieren der 4-Amino-phenylarsinsäure mit Dimethylsulfat (M., *B.* **41**, 1515). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Schwärzung; ist nicht sublimierbar; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in den heißen Flüssigkeiten, noch leichter in heißer verdünnter Essigsäure und in Mineralsäuren; leicht löslich in wäßr. Alkalien unter Salzbildung (M., *B.* **41**, 1515). — $NaC_8H_{11}O_3NAs + 5H_2O$. Blättchen (M., *B.* **41**, 1515; D. R. P. 200065).

4-[4-Oxy-benzalamino]-phenylarsinsäure, N-[4-Oxy-benzal]-arsanilsäure $C_{13}H_{12}O_4NAs = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Arsanilsäure und 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) bei 140° bis 150° (SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 193542; *C.* **1908** I, 998; BERTHEIM, Handbuch der organischen Arsenverbindungen [Stuttgart 1913], S. 104). Das Hydrochlorid entsteht durch Kondensation von Arsanilsäure mit 4-Oxy-benzaldehyd in konzentrierter wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure (SPEY. Stud.; BERTH.). — Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Leicht löslich in Sodalösung. Wird durch konz. Alkalien oder durch siedendes Wasser in die Komponenten zerlegt. — $C_{13}H_{12}O_4NAs + HCl$. Gelb.

4-[2.4-Dioxy-benzalamino]-phenylarsinsäure, N-[2.4-Dioxy-benzal]-arsanilsäure $C_{13}H_{12}O_5NAs = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen von Arsanilsäure mit 2.4-Dioxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 241) (SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 193542; *C.* **1908** I, 998; BERTHEIM, Handbuch der organischen Arsenverbindungen [Stuttgart 1913], S. 104). — Gelbes, krystallinisches Pulver.

4-Formamino-phenylarsinsäure, N-Formyl-arsanilsäure $C_7H_8O_4NAs = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus arsanilsaurem Natrium und Ameisensäure durch Kochen unter Rückfluß (SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 191548; *C.* **1908** I, 779). — Nädelchen. Leicht löslich in Methylalkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther. Durch kalte wäßrige Salzsäure spaltbar.

4-Acetamino-phenylarsinsäure, N-Acetyl-arsanilsäure $C_8H_{10}O_4NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Vermischen von arsanilsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid (EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **40**, 3296). Bei mehrstündigem Kochen von trocknem arsanilsaurem Natrium mit Eisessig (E., B.; SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 191548; *C.* **1908** I, 779). Durch Behandeln von Arsanilsäure in Pyridin mit Acetylchlorid (E., B.). Aus Arsanilsäure und Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur konzentrierter Schwefelsäure (E., B.). — Blättchen. Kann unverändert über 200° erhitzt werden (E., B.). Leicht löslich in Sodalösung, sehr wenig in verd. Salzsäure (SP. St.). — Wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren leicht verseift (E., B.). Geht bei der Einw. von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung in [4-Acetamino-phenyl]-arsensesquisulfid (s. u.) über (Höchster Farbw., D. R. P. 205617; *C.* **1909** I, 807). — Natriumsalz, Arsacetin $NaC_8H_9O_4NAs + 4H_2O$. Weißes krystallinisches Pulver. Löslich in etwa 10 Tln. Wasser von 20° und etwa 3 Tln. Wasser von 50° (Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 440; vgl. ZERNIK, *C.* **1909** I, 1186; *P. C. H.* **49**, 708). Ist für Tiere 3—10mal weniger giftig als Atoxyl, besitzt aber denselben Heilwert wie dieses (E., *B.* **42**, 25). Zum physiologischen Verhalten vgl. ferner SALMON, *C. r.* **146**, 1342. — $NaC_8H_9O_4NAs + 5H_2O$. Nädelchen. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol (E., B.).

[4-Acetamino-phenyl]-arsensesquisulfid $C_{16}H_{16}O_2N_2S_3As_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2As_2S_3$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die Lösung von 4-Acetamino-phenylarsinsäure in 25%igem Ammoniak (Höchster Farbw., D. R. P. 205617; *C.* **1909** I, 807). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Anilin und Pyridin, ziemlich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Toluol und Chloroform.

4-Chloracetamino-phenylarsinsäure, N-Chloracetyl-arsanilsäure $C_8H_9O_4NClAs = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Arsanilsäure und Chloracetylchlorid (SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 191548; *C.* **1908** I, 779).

4-Butyrylamino-phenylarsinsäure, N-Butyryl-arsanilsäure $C_{10}H_{14}O_4NAs = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Arsanilsäure in Pyridin und Butyrylchlorid (SP. St., D. R. P. 191548; *C.* **1908** I, 779). Aus arsanilsaurem Natrium und Buttersäureanhydrid (SP. St.). — In Äther unlöslich.

4-Benzamino-phenylarsinsäure, N-Benzoyl-arsanilsäure $C_{13}H_{12}O_4NAs = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Schütteln von arsanilsaurem Natrium mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SP. St., D. R. P. 191548; *C.* **1908 I**, 779). — Unlöslich in Alkohol.

Oxanilsäure-arsinsäure-(4), Arsanilsäure-N-oxalylsäure $C_8H_8O_6NAs = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von arsanilsaurem Natrium mit Oxalsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962). — Weißes Krystallpulver, das bei 360° noch nicht schmilzt. Löslich in heißem Wasser, Alkalien, Alkalicarbonaten, sehr wenig löslich in Methylalkohol, unlöslich in Säuren. — Geht durch Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in [4.4′-Diamino-arsenobenzol]-N.N′-dioxalylsäure (S. 890) über.

4-[2-Carboxy-benzamino]-phenylarsinsäure, N-[2-Carboxy-benzoyl]-arsanilsäure $C_{14}H_{12}O_6NAs = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Schütteln von arsanilsaurem Natrium mit Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und Natronlauge (SPEYERsche Studienstiftung, D. R P. 191548; *C.* **1908** I, 779).

4-Ureido-phenylarsinsäure, N-Aminoformyl-arsanilsäure $C_7H_9O_4N_2As = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus arsanilsaurem Natrium durch Kaliumcyanat und Eisessig (Höchster Farbw., D. R. P. 213155; *C.* **1909** II, 1025). — Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Mineralsäuren.

4-[ω-Methyl-ureido]-phenylarsinsäure, N-Methylaminoformyl-arsanilsäure $C_8H_{11}O_4N_2As = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus arsanilsaurem Natrium und Methylisocyanat (Bd. IV, S. 77) in wäßr. Lösung unter Kühlung (Hö. Fa., D. R. P. 213155; *C.* **1909** II, 1025). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren.

4-[ω-Phenyl-ureido]-phenylarsinsäure, Carbanilid-arsinsäure-(4), N-[Anilinoformyl]-arsanilsäure $C_{13}H_{13}O_4N_2As = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus arsanil-

saurem Natrium und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in wäßr. Lösung unter Kühlung (Hö. Fa., D. R. P. 213155; *C.* **1909** II, 1025). — Krystalle. In Wasser und verd. Mineralsäuren schwer löslich.

Carbanilid-diarsinsäure-(4.4′), N.N′-Carbonyl-di-arsanilsäure $C_{13}H_{14}O_7N_2As_2$ = $CO[NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2]_2$. *B.* Aus arsanilsaurem Natrium in Wasser und Phosgen in Toluol unter Kühlung (Speyersche Studienstiftung, D. R. P. 191548; *C.* **1908** I, 779).

4-Thioureido-phenylarsinsäure, N-Aminothioformyl-arsanilsäure $C_7H_9O_3N_2SAs$ = $H_2N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus Arsanilsäure durch Rhodankalium und Salzsäure (Hö. Fa., D. R. P. 213155; *C.* **1909** II, 1025). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren.

[N-Phenyl-glycin]-arsinsäure-(4), 4-[Carboxymethyl-amino]-phenylarsinsäure, N-Carboxymethyl-arsanilsäure $C_8H_{10}O_5NAs$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von arsanilsaurem Natrium mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung unter Rückfluß (Hö. Fa., D. R. P. 204664; *C.* **1909** I, 234). Durch Erhitzen von Arsanilsäure mit Natriumcyanid und 40%igem Formaldehyd in wäßr. Lösung im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad und Verseifung des entstandenen Nitrils (s. u.) durch Kochen mit Natronlauge (Hö. Fa., D. R. P. 204664). — Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkalien, Alkalicarbonaten, Alkaliacetaten und konz. Salzsäure (Hö. Fa., D. R. P. 204664). — Wird durch Schwefelwasserstoff in wäßr. Lösung in [4-(Carboxymethyl-amino)-phenyl]-arsendisulfid (s. u.) übergeführt (Hö. Fa., D. R. P. 205617; *C.* **1909** I, 807). Geht bei der Reduktion mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in 4.4′-Bis-[carboxymethyl-amino]-arsenobenzol $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot As\colon As\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (S. 890) über (Hö. Fa., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962).

[N-Phenyl-glycin-nitril]-arsinsäure-(4), 4-[Cyanmethyl-amino]-phenylarsinsäure, N-Cyanmethyl-arsanilsäure $C_8H_9O_3N_2As$ = $NC\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Arsanilsäure mit 40%igem Formaldehyd und Natriumcyanid in wäßr. Lösung im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (Hö. Fa., D. R. P. 204664; *C.* **1909** I, 234). — Kryställchen. Löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure. — Beim Kochen der alkal. Lösung findet Verseifung zur [N-Phenyl-glycin]-arsinsäure-(4) (s. o.) statt.

4-p-Toluolsulfamino-phenylarsinsäure, N-p-Toluolsulfonyl-arsanilsäure $C_{13}H_{14}O_5NSAs$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Beim Schütteln von arsanilsaurem Natrium mit p-Toluolsulfochlorid und Natronlauge (Little, Cahen, Morgan, *Soc.* **95**, 1482). — Sehr wenig löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich in Wasser.

4-[4-Dimethylamino-benzalamino]-phenylarsinsäure, N-[4-Dimethylamino-benzal]-arsanilsäure $C_{15}H_{17}O_3N_2As$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot CH\colon N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen Arsanilsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) (Speyersche Studienstiftung, D. R. P. 193542; *C.* **1908** I, 998; Bertheim, Handbuch der organischen Arsenverbindungen [Stuttgart 1913], S. 104). Das Hydrochlorid entsteht durch Kondensation von Arsanilsäure mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd in salzsaurer Lösung (Sp. St.; Berth.). — Orangerot. — Hydrochlorid. Orangerot.

2-Chlor-1-amino-benzol-arsinsäure-(4), 3-Chlor-4-amino-phenylarsinsäure $C_6H_7O_3NClAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Arsensäure und 2-Chlor-anilin bei 170—200° (Benda, Kahn, *B.* **41**, 1674, 1676). — Weiße Krystalle. F: 305°.

NH_2 / Cl / $AsO(OH)_2$

2-Nitro-1-amino-benzol-arsinsäure-(4), 3-Nitro-4-amino-phenylarsinsäure $C_6H_7O_5N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Arsensäure und 2-Nitro-anilin bei 200—210° (Mameli, *C.* **1909** II, 1856). — Mikrokrystallinisches gelbes unschmelzbares Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Äther. Löslich in Alkalien und in verd. Säuren. — Läßt sich durch Jodkalium und Schwefelsäure in 4-Jod-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 745) überführen.

NH_2 / NO_2 / $AsO(OH)_2$

[N-Phenyl-glycin]-[dithioarsinsäure-(4)-anhydrid], 4-[Carboxymethyl-amino]-phenyldithioarsinsäureanhydrid, [4-(Carboxymethyl-amino)-phenyl]-arsendisulfid $C_8H_8O_2NS_2As$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsS_2$. *B.* Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die wäßr. Lösung von [N-Phenyl-glycin]-arsinsäure-(4) (s. o.) (Höchster Farbw., D. R. P. 205617; *C.* **1909** I, 807). — Gelblichweißes Pulver. Sintert von 70° an, zersetzt sich bei 142°. Färbt sich am Licht allmählich gelb. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. Arsinsäuren der Monoamine C_7H_9N.

1. ***Arsinsäuren des 2-Amino-toluols (o-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 772).

2-Amino-toluol-trithioarsinsäure-(4), 3-Amino-4-methyl-phenyl-trithioarsinsäure $C_7H_{10}NS_3As$, s. nebenstehende Formel. — Sulfat $C_7H_{10}NS_3As + H_2SO_4$. *B.* Man leitet etwa 2 Stdn. Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung von 3-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure (S. 871), erhitzt 12 Stdn. auf dem Wasserbad, ersetzt das verflüchtigte Ammoniak durch frisches und leitet noch 12 Stdn. Schwefelwasserstoff ein; nach Eindampfen der Lösung zur Trockne digeriert man den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser, filtriert und versetzt mit verd. Schwefelsäure, wodurch das Sulfat der 3-Amino-4-methyl-phenyltrithioarsinsäure gefällt wird (MICHAELIS, *A.* **320**, 324). Gelbliches amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 155°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in verd. Alkali.

[Formel: CH_3, NH_2, $AsS(SH)_2$]

2-Amino-toluol-arsinsäure-(5), 4-Amino-3-methyl-phenyl-arsinsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Arsensäure auf ca. 200° (O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41**, 932; BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1675). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 195° (BE., K.), 198—200° (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **93**, 1181). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Methylalkohol, kaum löslich in den übrigen Lösungsmitteln (O. A., R. A.; BE., K.); leicht löslich in Säuren, kaustischen und kohlensauren Alkalien (BE., K.). — Geht bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung mit schwefliger Säure in Gegenwart von Kaliumjodid in [4-Amino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyd $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot AsO$ (S. 866) (Höchster Farbw., D. R. P. 212205; *C.* **1909** II, 485) über. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und Kaliumjodid entsteht 5-Jod-2-amino-toluol (PY., REY.). — $NaC_7H_9O_3NAs$. Krystalle. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Wasser (O. A., R. A.). — $NaC_7H_9O_3NAs + 3^1/_2 H_2O$. Tafeln (PY., REY.). — $NaC_7H_9O_3NAs + 5 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (PY., REY.).

[Formel: CH_3, NH_2, $(HO)_2OAs$]

4-Dimethylamino-3-methyl-phenylarsinsäure $C_9H_{14}O_3NAs = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation des [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyds (S. 867) mit rotem Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser (MICHAELIS, *A.* **320**, 325). — Schwach grau gefärbte Blättchen. F: 245°.

4-Acetamino-3-methyl-phenylarsinsäure $C_9H_{12}O_4NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure durch Essigsäureanhydrid in der Kälte (O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41**, 933; BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1677). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser) (BE., KA.). Bräunt sich oberhalb 260° und zersetzt sich bei 306° unter Aufschäumen (BE., KA.). Schwer löslich in siedendem Wasser und Methylalkohol, noch schwerer in Alkohol und Äther (O. A., R. A.; BE., KA.); löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien, unlöslich in verd. Säuren (BE., KA.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure (S. 884) (KA., BE., *B.* **41**, 3861; Höchster Farbw., D. R. P. 203717; *C.* **1908** II, 1705; vgl. O. A., R. A.). — $NaC_9H_{11}O_4NAs + 5 H_2O$. Tafeln (aus 50%igem wäßrigem Alkohol) (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* **93**, 1181). — $NaC_9H_{11}O_4NAs + 7 H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (PY., REY.).

4-Ureido-3-methyl-phenylarsinsäure $C_8H_{11}O_4N_2As = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure mit Kaliumcyanat und Essigsäure in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 213155; *C.* **1909** II, 1025). — Krystalle. In Wasser und verd. Mineralsäuren schwer löslich.

4-[Carboxymethyl-amino]-3-methyl-phenylarsinsäure $C_9H_{12}O_5NAs = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Umsetzung von Chloressigsäure mit 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure (H. F., D. R. P. 212205; *C.* **1909** II, 485). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: etwa 220° (Zers.). Löslich in Alkohol und Alkalien, unlöslich in Salzsäure.

2. ***Arsinsäure des 3-Amino-toluols (m-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 853).

3-Amino-toluol-arsinsäure-(6), 4-Amino-2-methyl-phenyl-arsinsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Arsensäure und m-Toluidin bei 170—200° (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1675). — Vierseitige Säulen (aus Wasser). F: 180°; verhält sich analog der 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure (B., K.). — $NaC_7H_9O_3NAs + aq$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und anderen organischen Mitteln (B., K.). Bezeichnung des Natriumsalzes als „Kharsin“: ZERNIK, *C.* **1909** I, 1185.

[Formel: CH_3, $(HO)_2OAs$, NH_2]

4-Acetamino-2-methyl-phenylarsinsäure $C_9H_{12}O_4NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-2-methyl-phenylarsinsäure durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1677). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich von 240° ab dunkel, ist aber bei 350° noch nicht völlig zersetzt. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Acetamino-2-carboxy-phenylarsinsäure (S. 884) (Höchster Farbw., D. R. P. 203717; *C.* **1908** II, 1705; KA., BE., *B.* **41**, 3864). Bezeichnung des Natriumsalzes als „Orsudan": ZERNIK, *C.* **1909** I, 1185.

3. ***Arsinsäure des 4-Amino-toluols (p-Toluidins)*** $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 880).

4-Amino-toluol-arsinsäure-(3), 6-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure $C_7H_{10}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt bei 60—70° in 240 g p-Toluidin 60 g Arsensäure ein und erhitzt im auf 200° vorgewärmten Ölbad $^1/_2$ Stunde so, daß die Temperatur der Schmelze auf 195—200° steigt (BENDA, *B.* **42**, 3621). — Nädelchen (aus 50%igem Alkohol). F: 176°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, leicht in Äthylalkohol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Äther, unlöslich in Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. — Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Magnesiamixtur in der Siedehitze einen weißen Niederschlag.

CH3 · AsO(OH)2 · NH2

3. Arsinsäuren der Monoamine $C_8H_{11}N$.

1. ***Arsinsäure des 4-Amino-1.3-dimethyl-benzols (asymm. m-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1111).

4-Amino-m-xylol-arsinsäure-(5), 2-Amino-3.5-dimethyl-phenylarsinsäure $C_8H_{12}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus asymm. m-Xylidin und Arsensäure bei 195—200° (BENDA, *B.* **42**, 3622). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus 95%igem Alkohol). F: 199—200°. Fast unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Methylalkohol. — Gibt beim Erwärmen mit Kaliumjodid und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 5-Jod-4-amino-m-xylol (Bd. XII, S. 1127).

CH3 · (HO)2OAs · CH3 · NH2

2. ***Arsinsäure des 2-Amino-1.4-dimethyl-benzols (p-Xylidins)*** $C_8H_{11}N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 1135).

2-Amino-p-xylol-arsinsäure-(5), 4-Amino-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure $C_8H_{12}O_3NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Arsensäure und p-Xylidin bei 170—200° (BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1676). — Sechsseitige Platten mit $1H_2O$ (aus Wasser). Das Krystallwasser wird langsam im Vakuum über Phosphorpentoxyd, rasch beim Erhitzen im Vakuum auf 110° abgegeben. F: 215°. — $NaC_8H_{11}O_3NAs + aq$. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und anderen organischen Mitteln.

CH3 · NH2 · (HO)2OAs · CH3

4-Acetamino-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure $C_{10}H_{14}O_4NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4-Amino-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure und Essigsäureanhydrid in der Kälte (B., K., *B.* **41**, 1677). — Prismen (aus Wasser). Bräunt sich von 240° ab und zersetzt sich bei 278° unter Aufschäumen.

b) Arsinsäure eines Monoamins $C_nH_{2n-11}N$.

1-Amino-naphthalin-arsinsäure-(4), Naphthylamin-(1)-arsinsäure-(4), [4-Amino-naphthyl-(1)]-arsinsäure $C_{10}H_{10}O_3NAs = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von α-Naphthylamin mit Arsensäure auf ca. 200° (O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41**, 934; BENDA, KAHN, *B.* **41**, 1674, 1676; W. ADLER, D. R. P. 205775; *C.* **1909** I, 881). — Prismen (aus Wasser). F: 175° (B., K.), 173—175° (W. A.). Leicht löslich in heißem, mäßig in kaltem Wasser, ziemlich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Chloroform (W. A.). — Durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf dem Wasserbad wird [4-Oxy-naphthyl-(1)]-arsinsäure (S. 875) erhalten (O. A., R. A.; W. A.). — Natriumsalz. Nädelchen (aus Alkohol). In Wasser leicht löslich (W. A.).

F. Arsinsäuren der Amino-carbonsäuren.

(Verbindungen, die zugleich Amine, Carbonsäuren und Arsinsäuren sind.)

1. Derivate der Monocarbonsäuren.

Derivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Derivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

2-Amino-benzol-carbonsäure-(1)-arsinsäure-(5), 2-Amino-benzoesäure-arsinsäure-(5), 4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die 4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure (s. u.) erhält man durch Oxydation der 4-Acetamino-3-methyl-phenylarsinsäure (S. 882); man spaltet die Acetylgruppe durch Erwärmen mit konz. Salzsäure ab (KAHN, BENDA, *B.* **41**, 3862; Höchster Farbw., D. R. P. 203717; *C.* **1908** II, 1705). — Nadeln (aus Wasser oder Eisessig). F: 245° (Zers.). Löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, heißem Wasser und heißem Eisessig; schwer löslich in Aceton, kaum in den übrigen organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in überschüssiger kalter Salzsäure (K., B.). Die wäßr. Lösung bläut Kongopapier schwach; sie färbt sich mit Eisenchlorid rotgelb (K., B.). — Durch Diazotieren mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Zersetzung der Diazoverbindung mit Wasserdampf erhält man 4-Oxy-3-carboxy-phenylarsinsäure (S. 877) (K., B.).

CO_2H · NH_2 · $(HO)_2OAs$ (Formel)

4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure $C_9H_{10}O_6NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-3-methyl-phenylarsinsäure (S. 882) durch Oxydation in wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat bei ca. 90° (O. ADLER, R. ADLER, *B.* **41**, 933; KAHN, BENDA, *B.* **41**, 3861; Höchster Farbwerke, D. R. P. 203717; *C.* **1908** II, 1705). — Warzenförmige Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser), verfilzte Nädelchen (aus Eisessig). F: ca. 230° (Zers.) (K., B.; H. F., D. R. P. 203717). Löslich in kaltem Methylalkohol und Äthylalkohol, in heißem Wasser, Aceton und Eisessig, kaum löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Salzsäure; leicht löslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien (K., B.). Bläut Kongopapier (K., B.). — Geht durch Reduktion in methylalkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin in [4-Acetamino-3-carboxy-phenyl]-arsenoxyd (S. 867) über (H. F., D. R. P. 212205; *C.* **1909** II, 485). Die Natriumacetat enthaltende wäßr. Lösung gibt mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ bei 30–40° 4.4'-Bis-acetamino-arsenobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (S. 890) (H. F., D. R. P. 212205).

4-Ureido-3-carboxy-phenylarsinsäure $C_8H_9O_6N_2As = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure durch Kaliumcyanat und Essigsäure in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 213155; *C.* **1909** II, 1025). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren.

3-Amino-benzol-carbonsäure-(1)-arsinsäure-(6), 3-Amino-benzoesäure-arsinsäure-(6), 4-Amino-2-carboxy-phenylarsinsäure $C_7H_8O_5NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Acetamino-2-carboxy-phenylarsinsäure (s. u.) durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler (KAHN, BENDA, *B.* **41**, 3864). — Eiskrystallähnliche Blättchen (aus Wasser). Verhält sich ähnlich der 4-Amino-3-carboxy-phenylarsinsäure (s. o.).

CO_2H · $(HO)_2OAs$ · NH_2 (Formel)

4-Acetamino-2-carboxy-phenylarsinsäure $C_9H_{10}O_6NAs = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H) \cdot AsO(OH)_2$. *B.* Aus 4-Acetamino-2-methyl-phenylarsinsäure (S. 883) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei etwa 90° (Höchster Farbw., D. R. P. 203717; *C.* **1908** II, 1705; KAHN, BENDA, *B.* **41**, 3864). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 260° (Zers.) (K., B.; H. F.). In heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich, in Äther unlöslich (H. F.).

2. Derivat der 4-Methyl-benzoesäure $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 483).

2-Acetamino-p-toluylsäure-arsinsäure-(5)[1]**, 4-Acetamino-2-methyl-5-carboxy-phenylarsinsäure** $C_{10}H_{12}O_6NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Acetamino-2.5-dicarboxy-phenylarsinsäure (S. 885) aus 4-Acetamino-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure (S. 883) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat

CO_2H · $NH \cdot CO \cdot CH_3$ · $(HO)_2OAs$ · CH_3 (Formel)

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

(Höchster Farbw., D. R. P. 203717; *C.* **1908** II, 1705). — Weiße Krystalle. Zersetzt sich bei etwa 255°. In heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich.

2. Derivat einer Dicarbonsäure.

2-Acetamino-benzol-dicarbonsäure-(1.4)-arsinsäure-(5), 2-Acetamino-terephthalsäure-arsinsäure-(5), 4-Acetamino-2.5-dicarboxy-phenylarsinsäure $C_{10}H_{10}O_8NAs$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Acetamino-2-methyl-5-carboxy-phenylarsinsäure (S. 884) aus 4-Acetamino-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure (S. 883) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (Höchster Farbw., D. R. P. 203717; *C.* **1908** II, 1705). — Farblose Krystalle. Bräunt sich gegen 340°. In heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich, in Äther unlöslich.

CO_2H; $\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$; $(HO)_2OAs\cdot$; CO_2H

G. Arsinsäuren der Azo-Verbindungen.

(Verbindungen, die zugleich Azo-Verbindungen und Arsinsäuren sind.)

[Benzol-arsinsäure-(4)]-⟨1 azo 4⟩-phenol, 4-Oxy-azobenzol-arsinsäure-(4') $C_{12}H_{11}O_4N_2As = HO\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man diazotiert 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit und fügt zu der Diazoniumsalzlösung in Natronlauge gelöstes Phenol und soviel wäßr. Natronlauge, daß eine klare Lösung entsteht, nach 1 Stunde macht man salzsauer (Barrowcliff, Pyman, Remfry, *Soc.* **93**, 1896). — Rotes Pulver. Unlöslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die alkal. Lösungen sind tiefrot. — $NaC_{12}H_{10}O_4N_2As + 2^1/_2 H_2O$. Gelbe Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. — $Na_2C_{12}H_9O_4N_2As + 8H_2O$. Rotes Pulver. Leicht löslich in kaltem Wasser.

[Benzol-arsinsäure-(4)]-⟨1 azo 1⟩-naphthol-(2) $C_{16}H_{13}O_4N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotierte 4-Amino-phenylarsinsäure in alkal. Lösung mit β-Naphthol (B., P., R., *Soc.* **93**, 1897). — Rotes Pulver. Löst sich nur in Alkalien. — $NaC_{16}H_{12}O_4N_2As + 5 H_2O$. Orangefarbener krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Na_2C_{16}H_{11}O_4N_2As + 6^1/_2 H_2O$. Dunkelrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

OH; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot AsO(OH)_2$

[Benzol-arsinsäure-(4)]-⟨1 azo 4⟩-[N.N-dimethyl-anilin], 4-Dimethylamino-azobenzol-arsinsäure-(4') $C_{14}H_{16}O_3N_3As = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$. *B.* Man fügt zu einer salzsauren Lösung von diazotierter 4-Amino-phenylarsinsäure eine salzsaure Dimethylanilinlösung und fällt nach einigen Stunden durch Natriumacetat (B., P., R., *Soc.* **93**, 1898). — Rotes Pulver. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Die Salze mit Säuren werden durch Wasser zersetzt. — $NaC_{14}H_{15}O_3N_2As + 5^1/_2 H_2O$. Scharlachrote Tafeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Na_2C_{14}H_{14}O_3N_2As + 6 H_2O$. Scharlachrotes Pulver. Löst sich in 3 Tln. kaltem Wasser.

[Benzol-arsinsäure-(4)]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) $C_{16}H_{14}O_3N_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von diazotierter 4-Amino-phenylarsinsäure mit einer salzsauren Lösung von β-Naphthylamin (Ehrlich, Bertheim, *B.* **40**, 3296). — $C_{16}H_{14}O_3N_3As + HCl$. Roter krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich mit tiefroter Farbe in kalter Sodalösung; wird daraus durch Säure wieder abgeschieden.

NH_2; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot AsO(OH)_2$

[Toluol-arsinsäure-(5)]-⟨2 azo 4⟩-phenol, 4'-Oxy-2-methyl-azobenzol-arsinsäure-(4) $C_{13}H_{13}O_4N_2As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotierte 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure mit Phenol in alkal. Lösung (Barrowcliff, Pyman, Remfry, *Soc.* **93**, 1898). — Rotes krystallinisches Pulver. Unlöslich in siedendem Wasser und orga-

CH_3; $HO\cdot$; $\cdot N:N\cdot$; $\cdot AsO(OH)_2$

nischen Lösungsmitteln. — $NaC_{13}H_{12}O_4N_2As + 2^1/_2 H_2O$. Rote Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_2C_{13}H_{11}O_4N_2As + 4^1/_2 H_2O$. Rotes Pulver. Löst sich in 3 Tln. kaltem Wasser.

[Toluol - arsinsäure - (5)] - ⟨2 azo 4⟩ - [N.N - di - methyl-anilin], 4'- Dimethylamino - 2 - methyl - azo-benzol-arsinsäure-(4) $C_{15}H_{18}O_3N_3As$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotierte 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure mit Dimethylanilin in Gegenwart von Salzsäure (BARROWCLIFF, PYMAN, REMFRY, *Soc.* **93**, 1899). — Rotes Krystallpulver. — $NaC_{15}H_{17}O_3N_3As + 5 H_2O$. Rotes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $Na_2C_{15}H_{16}O_3N_3As + 4 H_2O$. Rotes Pulver. Löst sich in 3 Tln. kaltem Wasser.

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N:N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot AsO(OH)_2$

H. Arsinsäure einer Diazoverbindung.

(Verbindung, die zugleich Diazoverbindung und Arsinsäure ist.)

Benzol - arsinsäure - (4) - diazoniumhydroxyd - (1) $C_6H_7O_4N_2As = HO\cdot N_2\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$ (nur in Form von Diazoniumsalzen erhalten). *B.* Man diazotiert 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit und verd. Säure und fällt die Lösung mit Phosphorwolframsäure (SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 205449; *C.* **1909** I, 600). Man übergießt 130 g 4-Amino-phenylarsinsäure mit 1300 ccm absol. Alkohol, leitet Chlorwasserstoff ein, bis klare Lösung entstanden ist, und versetzt mit 60 ccm Äthylnitrit, worauf sich die Diazoverbindung als weißer krystallinischer Niederschlag ausscheidet (BERTHEIM, *B.* **41**, 1854). — Behandelt man die aus 4-Amino-phenylarsinsäure hergestellte Diazolösung mit Natriumhypophosphit und Salzsäure, so entsteht Phenylarsinsäure (S. 868) (B.). Bei Einw. von Kupferpulver und Salzsäure entsteht 4-Chlor-phenylarsinsäure (S. 869) (B.). Beim Verkochen der Diazolösung entsteht 4-Oxy-phenylarsinsäure (S. 874) (B.). Durch Einw. von Alkohol läßt sich 4-Äthoxy-phenylarsinsäure erhalten (S. 874) (B.). Durch Behandlung mit Kaliumcuprocyanid und Verseifung des entstandenen Nitrils wird 4-Carboxy-phenylarsinsäure gebildet (S. 876) (B.). Durch Erwärmen mit Kaliumäthylxanthogenat in sodaalkalischer Lösung, Verseifen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge und Erwärmen der entstandenen, nicht isolierten 4-Mercapto-phenylarsinsäure mit Chloressigsäure und Natronlauge läßt sich 4-[Carboxymethyl-mercapto]-phenylarsinsäure (S. 875) herstellen (Höchster Farbw., D. R. P. 216270; *C.* **1909** II, 2105). Durch Kupplung mit aromatischen Aminen oder Phenolen lassen sich Azofarbstoffe darstellen, die die Arsinsäuregruppe enthalten (SP. St.; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 212018, 212304, 216223; *C.* **1909** II, 487, 769, 2106).

5. Arsenanaloga der Hydrazine.

(Verbindungen vom Typus $R\cdot AsH\cdot AsH_2$.)

Bis-diphenylarsen, Tetraphenyldiarsin („Phenylkakodyl") $C_{24}H_{20}As_2 = (C_6H_5)_2As\cdot As(C_6H_5)_2$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Bis-[diphenylarsen]-oxyd (S. 845) mit überschüssiger phosphoriger Säure und kocht am Rückflußkühler (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* **15**, 1954; MI., *A.* **321**, 148). Entsteht auch beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Diphenylarsinigsäure (S. 859) mit einem großen Überschuß an phosphoriger Säure im Druckrohr im Wasserbade (MI., *A.* **321**, 148). — Weiße krystallinische Masse. F: 135° (MI., SCH.; MI.). Löslich in Alkohol, schwieriger in Äther (MI., SCH.). — Entzündet sich leicht an der Luft; geht in stark kohlendioxydhaltiger Atmosphäre in Bis-[diphenylarsen]-oxyd über (MI.).

Bis - [phenyl - jod - arsen], Arsenobenzoldijodid $C_{12}H_{10}I_2As_2 = C_6H_5\cdot AsI\cdot AsI\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Reduktion von Phenylarsendijodid $C_6H_5\cdot AsI_2$ (S. 831) in alkoh. Lösung mit phosphoriger Säure (MICHAELIS, SCHULTE, *B.* **14**, 913; **15**, 1954). — Gelbrote Nadeln. — Sehr unbeständig; zerfließt an der Luft unter Bildung von Phenylarsendijodid und Phenylarsinsäure (MI., SCH., *B.* **15**, 1953). Beim Erhitzen entstehen Triphenylarsin, Arsentrijodid und Arsen (MI., SCH., *B.* **15**, 1954). Wird von Salpetersäure lebhaft zu Phenylarsinsäure oxydiert (MI., SCH., *B.* **14**, 913; **15**, 1954). Liefert mit Jod Phenylarsendijodid (MI., SCH., *B.* **14**, 913).

Bis - [bis - (3 - nitro - phenyl) - arsen], Tetrakis - [3 - nitro - phenyl] - diarsin $C_{24}H_{16}O_8N_4As_2 = (O_2N\cdot C_6H_4)_2As\cdot As(C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[3-nitro-

phenyl]-arsinigsäure $(O_2N \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$ (S. 860) mit phosphoriger Säure in Eisessiglösung (Mi., *A.* **321**, 149). — Flimmernde Blättchen. Schmilzt bei 200° und verpufft bei höherer Temperatur. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Verbindet sich leicht mit Chlor, Brom und Schwefel. Wird durch phosphorige Säure zu Bis-[bis-(3-amino-phenyl)-arsen] (s. u.) reduziert.

Bis-[bis-(3-nitro-phenyl)-arsen]-trisulfid $C_{24}H_{16}O_8N_4S_3As_2 = [(O_2N \cdot C_6H_4)_2As]_2S_3$. *B.* Beim Kochen von Bis-[bis-(3-nitro-phenyl)-arsen] (S. 886) in Benzol mit überschüssigem Schwefel (M., *A.* **321**, 155). — Gelbe Krystalle. F: 69°.

Bis-[(2.4-dimethyl-phenyl)-jod-arsen], [4.4′-Arseno-m-xylol]-dijodid $C_{16}H_{18}I_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4.4′-Arseno-m-xylol (S. 888) und 2 At.-Gew. Jod in alkoh. Lösung (Mi., *A.* **320**, 333). — Schwach gelb gefärbte Krystallmasse. F: 89°.

CH3 CH3
CH3·⟨ ⟩·AsI·AsI·⟨ ⟩·CH3

Bis-[(2.5-dimethyl-phenyl)-jod-arsen], [2.2′-Arseno-p-xylol]-dijodid $C_{16}H_{18}I_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2′-Arseno-p-xylol (S. 888) und Jod (Mi., *A.* **320**, 337). — F: 97°.

CH3 CH3
⟨ ⟩·AsI·AsI·⟨ ⟩
CH3 CH3

Bis-[bis-(3-amino-phenyl)-arsen], Tetrakis-[3-amino-phenyl]-diarsin $C_{24}H_{24}N_4As_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2As \cdot As(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$. *B.* Durch Einw. von phosphoriger Säure auf Bis-[3-nitro-phenyl]-arsinigsäure $(O_2N \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$ (S. 860) in Eisessiglösung in der Hitze, neben Bis-[bis-(3-acetamino-phenyl)-arsen] (s. u.) (Mi., *A.* **321**, 150). — Weiße, sich rasch grau färbende Flocken. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

Tetraacetylderivat $C_{32}H_{32}O_4N_4As_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2As \cdot As(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* s. bei der vorangehenden Verbindung. — Weißes Pulver (aus Eisessig oder Alkohol durch Wasser). F: 162° (unscharf) (Mi., *A.* **321**, 150).

6. Arsenanaloga der Azo-Verbindungen, Arseno-Verbindungen.

[Verbindungen, die vom Typus R·As:AsH ableitbar sind; vgl. dazu „Leitsätze“, § 12a, b (Bd. I, S. 10, 11)].

Arsenobenzol $C_{12}H_{10}As_2 = C_6H_5 \cdot As:As \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Phenylarsenoxyd $C_6H_5 \cdot AsO$ (S. 858) mit phosphoriger Säure (Michaelis, Schulte, *B.* **14**, 912). Entsteht auch bei der Reduktion von Phenylarsenoxyd in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure, Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam (M., Sch., *B.* **14**, 912). Beim mehrstündigen Erhitzen von Phenylarsinsäure (S. 868) in Alkohol mit phosphoriger Säure im Einschlußrohr auf 180° (Schulte, Dissertation [Tübingen 1881], 22; M., Sch., *B.* **15**, 1952). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Phenylarsin (S. 826) durch Luft oder konz. Salpetersäure (Dehn, *Am.* **33**, 149). — Gelbliche Nadeln. F: 196°; unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; die Lösungen verharzen leicht (M., Sch., *B.* **14**, 912). — Verhalten des Arsenobenzols beim Erhitzen über den Schmelzpunkt: M., Sch., *B.* **14**, 913; Steinkopf, Dudek, *B.* **61** [1928], 1908, 1910. Wird durch Oxydationsmittel in Phenylarsinsäure übergeführt (M., Sch., *B.* **15**, 1953). Liefert bei der Einw. von Chlor Phenylarsendichlorid $C_6H_5 \cdot AsCl_2$ (S. 830) (M., Sch., *B.* **14**, 913). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Arsenobenzol mit 2 At.-Gew. Schwefel entsteht Phenylarsensulfid $C_6H_5 \cdot AsS$ (S. 860) (M., Sch., *B.* **15**, 1953). Beim Zusammenschmelzen von Arsenobenzol mit überschüssigem Schwefel entstehen aber Diphenylsulfid *(Bd. VI, S. 299) und Arsentrisulfid* As_2S_3 *(M., Sch., B.* **15**, *1953). Arsenobenzol wird beim* Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium völlig zersetzt unter Bildung von Benzol, Arsen und Arsentrisulfid (M., Sch., *B.* **15**, 1953). Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Arsenobenzol im Einschlußrohr bei 100° entstehen Benzol, Arsen und Arsentrijodid (M., Sch., *B.* **15**, 1953). Beim Erhitzen von Arsenobenzol mit Diäthylquecksilber (Bd. IV, S. 679) auf 150° entsteht unter Abscheidung von metallischem Quecksilber Diäthylphenylarsin (S. 826) (M., Sch., *B.* **15**, 1953).

4.4'-Dijod-arsenobenzol $C_{12}H_8I_2As_2$ = I·C₆H₄·As:As·C₆H₄·I. *B.* Beim 10 bis 12-stdg. Erhitzen von 4-Jod-phenylarsinsäure (S. 869) mit überschüssiger phosphoriger Säure in wäßr. Lösung unter Rückfluß (Mameli, Patta, *C.* **1909 II**, 1856; *G.* **40 I** [1910], 137). Beim 12-stdg. Erhitzen von fester 4-Jod-phenylarsinsäure mit überschüssiger fester phosphoriger Säure im Einschlußrohr auf 120° (M., P.). — Gelb. F: 145—150°. Unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

3.3'-Dinitro-arsenobenzol $C_{12}H_8O_4N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 10 g 3-Nitro-phenylarsinsäure (S. 869) mit 40 g krystallisierter phosphoriger Säure und Wasser auf 115° (Michaelis, Loesner, *B.* **27**, 268). — Gelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. In fast allen Lösungsmitteln unlöslich. — Salpetersäure oxydiert zu 3-Nitro-phenylarsinsäure. Verbindet sich direkt mit Chlor und mit Schwefel.

O_2N — As:As — NO_2

3.3'-Dimethyl-arsenobenzol, m.m'-Arsenotoluol $C_{14}H_{14}As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf m-Tolyl-arsendichlorid $CH_3·C_6H_4·AsCl_2$ (S. 832) wäßr. Sodalösung einwirken und erwärmt das (nicht näher untersuchte) m-Tolylarsenoxyd in alkoh. Lösung mit phosphoriger Säure (Michaelis, *A.* **320**, 327). — Weißes amorphes Pulver. F: 106°. Löslich in Schwefelkohlenstoff und warmem Cymol, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Eisessig und Benzol.

CH_3 — As:As — CH_3

4.4'-Dimethyl-arsenobenzol, p.p'-Arsenotoluol $C_{14}H_{14}As_2$ = CH_3·C₆H₄·As:As·C₆H₄·CH_3. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von p-Tolylarsenoxyd $CH_3·C_6H_4·AsO$ (S. 861) mit überschüssiger phosphoriger Säure auf dem Wasserbade (Michaelis, *A.* **320**, 301). — Nadeln (aus Chloroform). F: 184°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, nicht löslich in Wasser und Äther.

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-arsenobenzol $C_{14}H_{12}O_4N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure (S. 871) durch längeres Erhitzen mit phosphoriger Säure und Wasser im geschlossenen Rohr im Wasserbad (M., *A.* **320**, 316). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich bei 165°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

O_2N NO_2 / CH_3 — As:As — CH_3

2.4.2'.4'-Tetramethyl-arsenobenzol, 4.4'-Arseno-m-xylol $C_{16}H_{18}As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von [2.4-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd $(CH_3)_2C_6H_3·AsO$ (S. 862) mit einer konz. Lösung von phosphoriger Säure (Seemann, Dissertation [Rostock 1892], S. 28; Michaelis, *A.* **320**, 333). — Weißes Pulver oder Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 194—196° (M.).

CH_3 CH_3 / CH_3 — As:As — CH_3

2.5.2'.5'-Tetramethyl-arsenobenzol, 2.2'-Arseno-p-xylol $C_{16}H_{18}As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von [2.5-Dimethyl-phenyl]-arsenoxyd $(CH_3)_2C_6H_3·AsO$ (S. 862) mit phosphoriger Säure in alkoh. Lösung (Pasel, Dissertation [Rostock 1895], S. 26; M., *A.* **320**, 337). — Weißes Pulver. F: 208° (P.; M.).

CH_3 CH_3 / As:As / CH_3 CH_3

3.3'-(?)-Dinitro-2.5.2'.5'-tetramethyl-arsenobenzol $C_{16}H_{16}O_4N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 3(?)-Nitro-2.5-dimethyl-phenylarsinsäure (S. 873) mit phosphoriger Säure (M., *A.* **320**, 338). — Gelbes Pulver. Sintert bei 165° und verpufft bei stärkerem Erhitzen.

(?)O_2N CH_3 H_3C NO_2(?) / As:As / CH_3 CH_3

4.4'-Di-tert.-butyl-arsenobenzol $C_{20}H_{26}As_2$ = $(CH_3)_3C$·C₆H₄·As:As·C₆H₄·$C(CH_3)_3$. *B.* Aus [4-tert.-Butyl-phenyl]-arsenoxyd $(CH_3)_3C·C_6H_4·AsO$ (S. 862) und phosphoriger Säure (Michaelis, *A.* **320**, 341). — F: 198°.

1.1'-Arsenonaphthalin, α.α'-Arsenonaphthalin $C_{20}H_{14}As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von α-Naphthylarsenoxyd (S. 863) mit fester phosphoriger Säure (Michaelis, Schulte, *B.* **15**, 1954). — Gelbe Nadeln. F: 221°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther. — Zerfällt bei der Destillation in Naphthalin, Arsen und Kohle. Verbindet sich mit Chlor zu α-Naphthylarsendichlorid $C_{10}H_7·AsCl_2$ (S. 840) und mit Schwefel zu (nicht näher beschriebenem) α-Naphthylarsensulfid. Wird von Salpetersäure zu α-Naphthylarsinsäure (S. 873) oxydiert.

As:As

2.2'-Arsenonaphthalin, β.β'-Arsenonaphthalin $C_{20}H_{14}As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der alkoh. Lösung von β-Naphthylarsenoxyd (S. 863) oder von β-Naphthyl-arsendichlorid (S. 840) mit phosphoriger Säure (MICHAELIS, *A.* **320**, 344). — Gelbes Pulver oder Nadeln (aus Xylol). F: 234°.

·As:As·

4.4'-Dioxy-arsenobenzol, p.p'-Arsenophenol $C_{12}H_{10}O_2As_2$ = HO·C_6H_4·As:As·C_6H_4·OH. *B.* Durch Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ auf 4-Oxy-phenylarsinsäure (S. 874) in wäßr. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 206456; *C.* **1909** I, 964). Durch Erwärmen von [4-Oxy-phenyl]-arsenoxyd HO·$C_{10}H_6$·AsO (S. 863) mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in neutraler Lösung (H. F., D. R. P. 213594; *C.* **1909** II, 1097). — Gelbbraunes Pulver. Färbt sich beim Erhitzen über 200° unter Zersetzung dunkel (H. F., D. R. P. 206456). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Natronlauge, unlöslich in Benzol, Chloroform und verd. Mineralsäuren (H. F., D. R. P. 206456).

4.4'-Dimethoxy-arsenobenzol, p.p'-Arsenoanisol $C_{14}H_{14}O_2As_2$ = CH_3·O·C_6H_4·As:As·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylarsinsäure (S. 874) beim Erhitzen mit etwa der zehnfachen Menge in wenig Wasser gelöster phosphoriger Säure auf 100° (MICHAELIS, *A.* **320**, 299). — Gelbes Pulver. F: 200° (Zers.).

4.4'-Diäthoxy-arsenobenzol, p.p'-Arsenophenetol $C_{16}H_{18}O_2As_2$ = C_2H_5·O·C_6H_4·As:As·C_6H_4·O·C_2H_5. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenyl]-arsenoxyd (S. 863) durch Einw. von phosphoriger Säure (M., *A.* **320**, 300). — Gelbes, leicht harzig werdendes Pulver.

4.4'-Bis-[carboxy-methoxy]-arsenobenzol, p.p'-Arsenophenoxyessigsäure $C_{16}H_{14}O_6As_2$ = HO_2C·CH_2·O·C_6H_4·As:As·C_6H_4·O·CH_2·CO_2H. *B.* Durch Reduktion von 4-[Carboxy-methoxy]-phenylarsinsäure (S. 874) mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (Höchster Farbw., D. R. P. 216270; *C.* **1909** II, 2105). — Gelber Niederschlag. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. — Natriumsalz. Gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4.4'-Bis-[carboxymethyl-mercapto]-arsenobenzol, p.p'-Arsenophenylthioglykolsäure $C_{16}H_{14}O_4S_2As_2$ = HO_2C·CH_2·S·C_6H_4·As:As·C_6H_4·S·CH_2·CO_2H. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Reduktion von [4-(Carboxymethyl-mercapto)-phenyl]-arsenoxyd HO_2C·CH_2·S·C_6H_4·AsO (S. 863) in methylalkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (H. F., D. R. P. 216270; *C.* **1909** II, 2105). — Gelber Niederschlag. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. — Natriumsalz. Gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-arsenobenzol, 4.4'-Arseno-o-kresol[1] $C_{14}H_{14}O_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ auf 4-Oxy-3-methyl-phenylarsinsäure (S. 875) bei 50° (H. F., D. R. P. 206456; *C.* **1909** I, 964). — Gelbrotes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform; leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in verd. Mineralsäuren.

CH_3 CH_3
HO·C_6H_3·As:As·C_6H_3·OH

4.4'-Diamino-arsenobenzol, p.p'-Arsenoanilin $C_{12}H_{12}N_2As_2$ = H_2N·C_6H_4·As:As·C_6H_4·NH_2. *B.* Durch Reduktion von 4-Amino-phenylarsinsäure (S. 878) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962). — Weitere Angaben über 4.4'-Diamino-arsenobenzol und seine Salze: EHRLICH, BERTHEIM, *B.* **44** [1911], 1260.

4.4'-Bis-dimethylamino-arsenobenzol, p.p'-Arsenodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2As_2$ = $(CH_3)_2N$·C_6H_4·As:As·C_6H_4·$N(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Natriumamalgam in eine alkoh. Lösung von [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd $(CH_3)_2N$·C_6H_4·AsO (S. 865) (MICHAELIS, RABINERSON, *A.* **270**, 144). — Gelbes Krystallpulver. F: 202°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Alkalien, leicht löslich in Chloroform und in verd. Säuren. — Oxydiert sich an der Luft zu [4-Dimethylamino-phenyl]-arsenoxyd.

4.4'-Bis-diäthylamino-arsenobenzol, p.p'-Arsenodiäthylanilin $C_{20}H_{28}N_2As_2$ = $(C_2H_5)_2N$·C_6H_4·As:As·C_6H_4·$N(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Reduktion von [4-Diäthylamino-phenyl]-arsenoxyd (S. 865) in alkoh. Lösung mit überschüssigem Natriumamalgam (M., R., *A.* **270**, 147). — Gelbes Pulver. F: 180°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

---

[1] Bezifferung der vom Namen „o-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

[4.4′-Diamino-arsenobenzol]-N.N′-dioxalylsäure, p.p′-Arsenooxanilsäure $C_{16}H_{12}O_6N_2As_2 = HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot As{:}As\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Durch Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ bei —15° auf Oxanilsäure-arsinsäure-(4) $HO_2C\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$ (S. 880) in Gegenwart von Natriumacetat, Chlornatrium und Wasser (Höchster Farbw., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962). — Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien.

4.4′-Bis-[carboxymethyl-amino]-arsenobenzol, p.p′-Arsenophenylglycin $C_{16}H_{16}O_4N_2As_2 = HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot As{:}As\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Durch Reduktion von 4-[Carboxymethyl-amino]-phenylarsinsäure $HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot AsO(OH)_2$ (S. 881) mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ unter Zusatz von Magnesiumhydroxyd bei Wasserbadtemperatur (H. F., D. R. P. 206057; *C.* **1909** I, 962). — Rotbraunes Pulver. Löslich in Natriumcarbonatlösung mit gelber Farbe; löslich in Anilin und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Mineralsäuren.

4.4′-Bis-dimethylamino-3.3′-dimethyl-arsenobenzol $C_{18}H_{24}N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [4-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-arsenoxyd (S. 867) in alkoh. Lösung durch Reduktion mittels phosphoriger Säure auf dem Wasserbade (MICHAELIS, *A.* **320**, 320). — Hellgelbes luftbeständiges Pulver. F: 75°. Wird schon durch heißes Wasser verändert.

$(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot As{:}As\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot N(CH_3)_2$

4.4′-Bis-[carboxymethyl-amino]-3.3′-dimethyl-arsenobenzol $C_{18}H_{20}O_4N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-[Carboxymethyl-amino]-3-methyl-phenylarsinsäure (S. 882), gelöst in Natronlauge, mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ unter Zusatz von Magnesiumhydroxyd (Höchster Farbw., D. R. P. 212205; *C.* **1909** II, 485). — Gelbbraunes Pulver. Schwärzt sich beim Erhitzen über 200°. Löslich in Anilin und Pyridin, schwer löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonatlösungen.

$HO_2C\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot As{:}As\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$

4.4′-Bis-acetamino-arsenobenzol-dicarbonsäure-(3.3′), N.N′-Diacetyl-5.5′-arsenoanthranilsäure[1] $C_{18}H_{16}O_6N_2As_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsinsäure (S. 884) mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von Natriumacetat bei 30—40° (Höchster Farbw., D. R. P. 212205; *C.* **1909** II, 485). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Frisch gefällt, auch in Alkohol löslich.

$CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot As{:}As\cdot C_6H_3(CO_2H)\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3$

7. C-Arsenverbindung, deren funktionelle Gruppe Arsen und Stickstoff enthält.

Phenylarsinigsäure-imid $C_6H_6NAs = C_6H_5\cdot As{:}NH$ s. S. 860.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. XIV, S. 310.

XXVI. C-Antimon-Verbindungen.

Literatur: W. G. CHRISTIANSEN: Organic Derivatives of Antimony [New York 1925].

1. Stibine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot SbH_2$.)

A. Stibinoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Monostibine $C_nH_{2n-5}Sb$.

1. Stibinobenzol, Phenylstibin $C_6H_7Sb = C_6H_5 \cdot SbH_2$.

Triphenylstibin $C_{18}H_{15}Sb = (C_6H_5)_3Sb$. *B.* Entsteht neben Diphenylantimontrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (S. 896) und Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$ (S. 893) bei der Einw. von 50 g Natrium auf eine Lösung von 40 g Chlorbenzol und 40 g Antimontrichlorid in dem 4-fachen Vol. Benzol (MICHAELIS, REESE, *A.* **233**, 43). Man kocht eine äther. Phenylmagnesiumbromidlösung mit Antimontrichlorid und versetzt die erkaltete Lösung allmählich mit Wasser; aus der äther. Lösung krystallisiert beim Verdunsten im Exsiccator das Triphenylstibin (PFEIFFER, HELLER, *B.* **37**, 4621; vgl. Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 535). Aus Triphenylstibinsulfid $(C_6H_5)_3SbS$ (S. 894) bei längerem Kochen der Lösungen oder bei der Einw. von verd. Säuren (KAUFMANN, *B.* **41**, 2765). — Tafeln. Triklin pinakoidal (ARZRUNI, *A.* **233**, 46; *Z. Kr.* **14**, 90; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 278). F: 46—48° (PF., HE.), 48° (M., R.).; siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt oberhalb 360° (M., R.); D^{12}: 1,4998 (M., R.). Unlöslich in Wasser und verd. Säuren, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol (M., R.). Brechungsvermögen: GHIRA, *G.* **24** I, 317. — Gibt mit Chlor in Petroläther Triphenylstibindichlorid (S. 893), mit Brom in Äther oder Eisessig Triphenylstibindibromid (S. 894), mit Jod in Petroläther Triphenylstibindijodid (S. 894) (M., R.). Reduziert Ferrichlorid und Kupferchlorid in alkoholischer oder ätherischer Lösung (M., R.). Wird von rauchender Salpetersäure zu dem neutralen Nitrat des Triphenylstibinoxyd-hydrats $(C_6H_5)_3Sb(O \cdot NO_2)_2$ (S. 894) oxydiert (M., R.). Liefert bei 8-stündigem Erhitzen mit Arsen auf 350° Triphenylarsin (S. 828) und Antimon (KRAFFT, NEUMANN, *B.* **34**, 569). Liefert mit Quecksilberchlorid Antimontrichlorid und Phenylquecksilberchlorid $C_6H_5 \cdot HgCl$ (M., R.). Wird beim Erhitzen mit Methyljodid auf 150° nicht verändert, bei 200° unter Bildung von Jodbenzol und anderen Produkten zersetzt (M., R.). Mit Dimethylzink (Bd. IV, S. 670) entstehen bei 200° Toluol, Zink und Antimon (M., R.).

Verbindung mit Jodcyan $C_{18}H_{15}Sb + CNI$. *B.* Aus Triphenylstibin und Jodcyan (Bd. III, S. 41) in äther. Lösung bei —20° (HANTZSCH, HIBBERT, *B.* **40**, 1514). — Sehr unbeständig; verliert bereits beim kurzen Stehen im Exsiccator erhebliche Mengen Jod und Cyan.

Triphenylstibinoxyd-hydrat $C_{18}H_{17}O_2Sb = (C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ und seine Salze s. S. 893.

Triphenylstibinsulfid $C_{18}H_{15}SSb = (C_6H_5)_3SbS$ s. S. 894.

Sb.Sb-Dichlor-phenylstibin, Phenyldichlorstibin, Phenylantimondichlorid $C_6H_5Cl_2Sb = C_6H_5 \cdot SbCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Triphenylstibin mit Antimontrichlorid

und Xylol auf 240—245° (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2911)[1]. — Krystalle. F: 58° (H.)[2]. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Petroläther und Benzol. Wird durch Soda in Phenylantimonoxyd $C_6H_5 \cdot SbO$, durch alkoh. Schwefelammonium in Phenylantimonsulfid übergeführt. — Die beim Erhitzen von Phenylantimondichlorid entstehenden, scharf riechenden Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an.

2. Stibine C_7H_9Sb.

1. ***2-Stibino-1-methyl-benzol, 2-Stibino-toluol, o-Tolylstibin*** $C_7H_9Sb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbH_2$.

Tri-o-tolyl-stibin $C_{21}H_{21}Sb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb$. *B.* Aus 36 g Antimontribromid, 51 g 2-Brom-toluol, gelöst in dem 4-fachen Vol. Benzol und 50 g Natrium (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* **242**, 176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Benzol und Petroläther, schwieriger in Alkohol. — $C_{21}H_{21}Sb + HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol). Erweicht gegen 125° und schmilzt unter Zersetzung gegen 135°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Chloroform. Wird von Alkohol selbst bei 250° nicht verändert.

Tri-o-tolyl-stibinoxyd $C_{21}H_{21}OSb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze s. S. 894.

2. ***3-Stibino-1-methyl-benzol, 3-Stibino-toluol, m-Tolylstibin*** $C_7H_9Sb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbH_2$.

Tri-m-tolyl-stibin $C_{21}H_{21}Sb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb$. *B.* Durch Eintragen von Natrium in ein in Benzol gelöstes Gemisch von Antimontribromid und 3-Brom-toluol (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* **242**, 184). — Krystalle (aus Petroläther). F: 67—68°. $D_4^{15,7}$: 1,3957. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Petroläther. — $C_{21}H_{21}Sb + HgCl_2$. Krystallinisch. Erweicht gegen 100° und schmilzt unter Zersetzung gegen 140°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, leicht in Chloroform. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von m-Tolylquecksilberchlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$.

Tri-m-tolyl-stibinoxyd $C_{21}H_{21}OSb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze s. S. 894.

Tri-m-tolyl-stibinsulfid $C_{21}H_{21}SSb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3SbS$ s. S. 894.

3. ***4-Stibino-1-methyl-benzol, 4-Stibino-toluol, p-Tolylstibin*** $C_7H_9Sb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbH_2$.

Di-o-tolyl-p-tolyl-stibin (?) $C_{21}H_{21}Sb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb$. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, GENZKEN, *A.* **242**, 178, 182. — *B.* Entsteht neben dem Tri-o-tolyl-stibin (s. o.) beim Eintragen von Natrium in ein in Benzol gelöstes Gemisch von 4-Brom-toluol enthaltendem 2-Brom-toluol und Antimontribromid (M., G., *A.* **242**, 177). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, weniger leicht in Alkohol. — $C_{21}H_{21}Sb + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol (M., G., *A.* **242**, 182).

Di-o-tolyl-p-tolyl-stibindibromid (?) $C_{21}H_{21}Br_2Sb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3SbBr_2$ s. S. 895.

Tri-p-tolyl-stibin $C_{21}H_{21}Sb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb$. *B.* Beim Eintragen von Natrium in ein in Benzol gelöstes Gemisch von Antimontribromid und 4-Brom-toluol (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* **242**, 167). Aus p-Tolylmagnesiumbromid und Antimontrichlorid in Äther; man fügt Wasser hinzu und dunstet die abgetrennte ätherische Lösung ein (PFEIFFER, HELLER, *B.* **37**, 4622). — Rhomboeder (aus Äther). Krystallographisches: ARZRUNI, *A.* **242**, 169; *Z. Kr.* **14**, 595. F: 126° (PF., H.), 127—128° (M., G.); $D_4^{15,6}$: 1,35448 (M., G.); sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Äther und Benzol, schwierig in Alkohol und Petroläther (M., G.). — Reduziert Cuprichlorid in alkoh. Lösung zu Cuprochlorid (M., G.). Gibt mit Quecksilberchlorid in ätherisch-alkoholischer Lösung in der Kälte die Verbindung $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb + HgCl_2$ (s. u.), in der Wärme p-Tolylquecksilberchlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ (S. 956) (M., G.). Wird von Methyljodid im Einschlußrohr bei 100° nicht angegriffen (M., G.). — $C_{21}H_{21}Sb + HgCl_2$. Täfelchen (aus Chloroform + Äther). Erweicht gegen 165° und schmilzt gegen 175° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Chloroform; scheidet beim Kochen mit Alkohol p-Tolylquecksilberchlorid ab (M., G.).

---

[1]) Vgl. dazu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von GRÜTTNER, WIERNIK, *B.* **48**, 1749, 1757 und von SCHMIDT, *A.* **421**, 214.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von SCHMIDT, *A.* **421**, 219 für das Phenylantimondichlorid der Schmelzpunkt 62° angegeben und gezeigt, daß diese Verbindung sich nicht unzersetzt destillieren läßt, sondern bereits beim Erwärmen auf dem Wasserbade reichlich Antimontrichlorid abspaltet.

Tri-p-tolyl-stibinoxyd $C_{21}H_{21}OSb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze s. S. 895.

Sb.Sb-Dichlor-p-tolylstibin, p-Tolyl-dichlorstibin, p-Tolyl-antimondichlorid $C_7H_7Cl_2Sb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Tri-p-tolyl-stibin (S. 892) mit Antimontrichlorid und Xylol auf 245° (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2914). — F: 93,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. Die beim Erwärmen von p-Tolyl-antimondichlorid entstehenden, intensiv riechenden Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an.

B. Oxy-stibine.

(Verbindungen, die zugleich Oxy-Verbindungen und Stibine sind.)

Stibine des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = HO \cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibin $C_{21}H_{21}O_3Sb = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Sb$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Antimontrichlorid und 4-Brom-anisol (Bd. VI, S. 199) in Benzol (LÖLOFF, *B.* **30**, 2835). Durch Erhitzen von 4-Brom-anisol mit Antimonnatrium (dargestellt durch allmähliches Eintragen von 1 Gew.-Teil Natrium in 9 Gew.-Teile geschmolzenes Antimon) (L.). — Rhomboeder (aus Benzol + Chloroform). F: 180,5—181°. Unlöslich in Petroläther, wenig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, mäßig in Benzol und Toluol, sehr leicht in Chloroform. — Heiße konzentrierte Salzsäure erzeugt Antimontrichlorid und Anisol. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Chloroform entstehen Bis-[3.5-dichlor-4-methoxy-phenyl]-antimontrichlorid (S. 897) und 2.4.6-Trichlor-anisol. — $C_{21}H_{21}O_3Sb + HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 285°, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkohol entsteht [4-Methoxy-phenyl]-quecksilberchlorid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$ (S. 961—962).

Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibinoxyd $C_{21}H_{21}O_4Sb = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze s. S. 895.

Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibin $C_{24}H_{27}O_3Sb = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Sb$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Antimontrichlorid und 4-Brom-phenetol (Bd. VI, S. 199) in Benzol (LÖLOFF, *B.* **30**, 2841). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82—83°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, leicht in Alkohol und Petroläther. — $C_{24}H_{27}O_3Sb + HgCl_2$. Unlösliches Krystallpulver. Zersetzt sich bei 225° unter Braunfärbung.

Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibinoxyd-hydrat $C_{24}H_{29}O_5Sb = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Sb(OH)_2$ und Salze s. S. 895.

2. Hydroxystibine.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot Sb^{III}H \cdot OH$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H_2O$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H_2(OH)_2$.]

A. Hydroxystibino-derivate der Kohlenwasserstoffe.

Mono-hydroxystibine $C_nH_{2n-5}OSb$.

1. Phenylhydroxystibin, Phenylstibinoxyd $C_6H_7OSb = C_6H_5 \cdot SbH \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot SbH_2O$.

Triphenylstibinoxyd-hydrat $C_{18}H_{17}O_2Sb = (C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ und seine Salze $(C_6H_5)_3SbAc_2$. *B.* Beim Kochen des Triphenylstibindibromids $(C_6H_5)_3SbBr_2$ mit alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, REESE, *A.* **233**, 51). — Pulver (aus Eisessig durch Wasser). F: 212°. Unlöslich in Äther und Petroläther, sehr leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Natronlauge. — Salze. Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$. *B.* Neben Triphenylstibin und Diphenylantimontrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (S. 896) beim Eintragen von 50 g Natrium in eine Lösung von 40 g Chlorbenzol und 40 g Antimontrichlorid in dem 4-fachen Volum Benzol (M., R., *A.* **233**, 43). Durch Aufleiten von Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Triphenylstibin in Petroläther (M., R., *A.* **233**, 44, 49). Entsteht auch neben wenig Diphenylantimontrichlorid

$(C_6H_5)_2SbCl_3$ beim Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Antimontrichlorid und Xylol im Einschlußrohr auf 130° (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2911). Nadeln. F: 143° (M., R.). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol (M., R.). Brechungsvermögen: GHIRA, *G.* **24 I**, 318. Wird von Wasser nicht verändert (M., R.). Wäßrige Alkalien wirken schwer ein, mit alkoh. Kali entsteht aber leicht Triphenylstibinoxyd-hydrat $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ (M., R.). — Triphenylstibindibromid $(C_6H_5)_3SbBr_2$. *B.* Durch Zutropfen von Brom zu einer Lösung von Triphenylstibin in Äther oder besser in Eisessig (M., R., *A.* **233**, 50). Krystalle (aus Benzol). F: 216°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht löslich in heißem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Triphenylstibindijodid $(C_6H_5)_3SbI_2$. *B.* Aus Triphenylstibin und Jod in Petroläther (M., R., *A.* **233**, 51). Tafeln (aus Petroläther + Benzol). F: 153°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht löslich in Benzol. — Neutrales Nitrat des Triphenylstibinoxyd-hydrats $(C_6H_5)_3Sb(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Durch Auflösen von Triphenylstibin (S. 891) in rauchender Salpetersäure (M., R., *A.* **233**, 52). Blättchen. F: 156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in heißer konzentrierter Salpetersäure.

Triphenylstibinsulfid $C_{18}H_{15}SSb = (C_6H_5)_3SbS$. *B.* Man leitet Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Triphenylstibindibromid in alkoh. Ammoniak, bis eine schwache Gelbfärbung eintritt, die man durch Umschütteln gerade zum Verschwinden bringen kann (KAUFMANN, *B.* **41**, 2765). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Zersetzt sich bei etwa 200°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, 1 Tl. löst sich in 120 Tln. kaltem absolutem Alkohol und in 100 Tln. siedendem Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in alkoh. Ammoniak und in alkoh. Schwefelwasserstoff. — Zerfällt bei längerem Erhitzen seiner Lösungen oder bei der Einw. von verd. Säuren in Schwefel und Triphenylstibin. Löst sich in alkoh. Schwefelammonium mit gelber Farbe unter Bildung einer komplexen Antimonverbindung; die Färbung verschwindet beim Stehen, indem sich die Antimonverbindung unter Bildung von Schwefel und Triphenylstibin zersetzt.

2. Hydroxystibine C_7H_9OSb.

1. ***o*-Tolylhydroxystibin, *o*-Tolylstibinoxyd** $C_7H_9OSb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SbH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SbH_2O$.

Tri-o-tolyl-stibinoxyd $C_{21}H_{21}OSb = (CH_3\cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze des Typus $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbAc_2$. *B.* Durch kurzes Erhitzen von Tri-o-tolyl-stibindibromid (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* **242**, 183). — Amorphes Pulver. Schmilzt gegen 220°. Leicht löslich in Essigsäure. — Salze. Tri-o-tolyl-stibindichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbCl_2$. *B.* Aus Tri-o-tolyl-stibin (S. 892) in Äther und Chlor (M., G., *A.* **242**, 180, 182). Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 178—179°. — Tri-o-tolyl-stibindibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbBr_2$. *B.* Aus Tri-o-tolyl-stibin in Äther und Brom (M., G., *A.* **242**, 178, 183). Krystalle. F: 209—210°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. — Tri-o-tolyl-stibindijodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbI_2$. *B.* Durch Zusatz einer alkoh. Jodlösung zu einer äther. Lösung von Tri-o-tolyl-stibin (M., G., *A.* **242**, 183). Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 174—175°.

2. ***m*-Tolylhydroxystibin, *m*-Tolylstibinoxyd** $C_7H_9OSb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SbH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SbH_2O$.

Tri-m-tolyl-stibinoxyd $C_{21}H_{21}OSb = (CH_3\cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze der Typen $(CH_3\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)\cdot Ac$ und $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbAc_2$. *B.* Beim Behandeln von Tri-m-tolyl-stibindibromid (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* **242**, 187). — Amorphes Pulver. Erweicht gegen 185° und wird gegen 210° durchsichtig. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und wäßr. Natronlauge. — Salze. Tri-m-tolyl-stibindichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbCl_2$. Nadeln (aus alkoholhaltigem Äther). F: 137° bis 138°; sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, weniger löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Petroläther (M., G., *A.* **242**, 186). — Tri-m-tolyl-stibindibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbBr_2$. Krystalle (aus Äther). F: 113°; sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich löslich in Äther, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Petroläther (M., G., *A.* **242**, 186). — Tri-m-tolyl-stibindijodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbI_2$. *B.* Durch Zutropfen von alkoh. Jodlösung zu einer äther. Lösung von Tri-m-tolyl-stibin (M., G., *A.* **242**, 172, 186). Krystalle (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt unter Zersetzung bei 138—139°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther und Alkohol, sehr schwer in Petroläther. — Tri-m-tolyl-stibinoxyd-acetat $(CH_3\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle (aus Eisessig). F: 142—143°; sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwieriger löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther (M., G., *A.* **242**, 187).

Tri-m-tolyl-stibinsulfid $C_{21}H_{21}SSb = (CH_3\cdot C_6H_4)_3SbS$. *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Tri-m-tolyl-stibindichlorids in alkoh. Ammoniak

(M., G., *A*. **242**, 188). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 162—163°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. — Bei Einw. von Chlor, Brom oder Jod auf die Lösung des Sulfids in Chloroform bilden sich unter Schwefelabscheidung die entsprechenden Dihalogenide.

3. ***p-Tolylhydroxystibin, p-Tolylstibinoxyd*** $C_7H_9OSb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SbH\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SbH_2O$.

Di-o-tolyl-p-tolyl-stibindibromid (?) $C_{21}H_{21}Br_2Sb = (CH_3\cdot C_6H_4)_3SbBr_2$. *B.* Beim Behandeln von Di-o-tolyl-p-tolyl-stibin(?) (S. 892) in Äther mit Brom (MICHAELIS, GENZKEN, *A*. **242**, 178). — Krystalle (aus benzolhaltigem Äther). F: 185—186°.

Tri-p-tolyl-stibinoxyd $C_{21}H_{21}OSb = (CH_3\cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze der Typen $(CH_3\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)\cdot Ac$ und $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbAc_2$. *B.* Beim kurzen Erhitzen von Tri-p-tolyl-stibindibromid (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (MICHAELIS, GENZKEN, *A*. **242**, 174). — Pulver. Schmilzt gegen 220°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Petroläther, kaum löslich in Wasser. — Salze. Tri-p-tolyl-stibindichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbCl_2$. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Tri-p-tolyl-stibin in Äther mit Chlor (M., G., *A*. **242**, 172). Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 156—157°. Äußerst löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Äther, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. — Tri-p-tolyl-stibindibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbBr_2$. *B.* Beim Zusammengießen der äther. Lösungen von Brom und Tri-p-tolyl-stibin (M., G., *A*. **242**, 172). Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 233—234°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. — Tri-p-tolyl-stibinoxyd-hydrojodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)I$. *B.* Beim Umkrystallisieren des Tri-p-tolyl-stibindijodids aus wasserhaltigem Chloroform (M., G., *A*. **242**, 173). Pulver. F: 218—219°. Unlöslich in Chloroform. — Tri-p-tolyl-stibindijodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3SbI_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von alkoh. Jodlösung in eine äther. Lösung von Tri-p-tolyl-stibin (M., G., *A*. **242**, 172). Krystalle (aus Chloroform). F: 182—183°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. — Tri-p-tolyl-stibinoxyd-acetat $(CH_3\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tri-p-tolyl-stibinoxyd in wenig Eisessig (M., G., *A*. **242**, 175). Krystalle. F: 168—169°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

B. Hydroxystibino-derivate einer Oxy-Verbindung.

Hydroxystibinoderivate des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = HO\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibinoxyd $C_{21}H_{21}O_4Sb = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3SbO$ und Salze des Typus $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3SbAc_2$. *B.* Aus Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibindibromid (s. u.), gelöst in einem Gemisch von Chloroform und absol. Alkohol, und überschüssiger alkoholischer Natronlauge (LÖLOFF, *B*. **30**, 2838). — Krystallkrusten (aus Alkohol). F: 191°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther, weniger in Alkohol. — Salze. Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibindichlorid $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3SbCl_2$. *B.* Aus Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibin (S. 893), gelöst in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol, und alkoh. Kupferchloridlösung (L., *B*. **30**, 2837). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in Prismen, die rasch erhitzt bei 82—83°, langsam erhitzt bei 116—117° unter Abgabe des Benzols schmelzen. Krystallmehl (aus Chloroform durch Petroläther). F: 116—117°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Äther. — Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibindibromid $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3SbBr_2$. *B.* Aus Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibin und Brom, beide gelöst in Chloroform (L., *B*. **30**, 2837). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in Prismen, die bei 81—82° schmelzen. Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 123°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther. — Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibindijodid $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3SbI_2$. *B.* Aus Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibin und Jod, beide gelöst in Chloroform, bei 0° (L., *B*. **30**, 2838). Gelbe Blättchen. F: 116°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Neutrales Nitrat des Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibinoxyd-hydrats $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3Sb(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibindibromid und Silbernitrat in alkoh. Lösung (L., *B*. **30**, 2838). Nädelchen (aus Chloroform + Äther). Schmilzt bei 217° unter Zersetzung.

Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibinoxyd-hydrat $C_{24}H_{29}O_5Sb = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_3Sb(OH)_2$ bezw. Salze des Typus $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_3SbAc_2$. — Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibindichlorid $(C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_3SbCl_2$. *B.* Beim Erhitzen der alkoh. Lösung von Tris-[4-äth-

oxy-phenyl]-stibin (S. 893) mit Kupferchlorid (LÖLOFF, *B.* **30**, 2842). Krystalle (aus Alkohol). F: 84°. — Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibindibromid $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3SbBr_2$. *B.* Aus Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibin und Brom, beide gelöst in Petroläther (L., *B.* **30**, 2842). Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 110—111°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform. Durch alkoh. Natronlauge wird Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibin regeneriert. — Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibindijodid $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3SbI_2$. *B.* Aus Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibin und Jod, beide gelöst in Chloroform, bei 0° (L., *B.* **30**, 2838, 2842). Prismen. F: 121—122°. — Neutrales Nitrat des Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibinoxyd-hydrats $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Sb(O \cdot NO_2)_2$. *B.* Aus Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibindibromid und Silbernitrat in alkoh. Lösung (L., *B.* **30**, 2842). Krystallkrusten (aus Alkohol). F: 151—152°. Zersetzt sich bei 170°.

3. Stibinigsäuren.

[Verbindungen vom Typus $R \cdot Sb^{III}(OH)_2$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H(OH)_3$ bezw. $R \cdot Sb^{V}H(:O) \cdot OH$.]

A. Stibinigsäuren der Kohlenwasserstoffe.

Monostibinigsäuren $C_nH_{2n-5}O_2Sb$.

1. Benzolstibinigsäure, Phenylstibinigsäure $C_6H_7O_2Sb = C_6H_5 \cdot Sb(OH)_2$ bezw. $C_6H_5 \cdot SbH(:O) \cdot OH$.

Phenylstibinigsäure-anhydrid, Phenylantimonoxyd $C_6H_5OSb = C_6H_5 \cdot SbO$. *B.* Man übergießt Phenylantimondichlorid $C_6H_5 \cdot SbCl_2$ (S. 891) mit heißem Wasser und trägt feste Soda ein (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2912). — Krystalle. (aus Alkohol). F: 150°. Riecht unangenehm. — Wird durch Salzsäure wieder in Phenylantimondichlorid zurückverwandelt.

Diphenylstibinigsäure, „Diphenylstibinsäure"[1]) $C_{12}H_{11}O_2Sb = (C_6H_5)_2SbO \cdot OH$. *B.* Beim Fällen einer alkoh. Lösung von Diphenylantimontrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (s. u.) mit Ammoniak (MICHAELIS, REESE, *A.* **233**, 59). — Pulver. Verändert sich, langsam erhitzt, bei 250° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Unlöslich in Ammoniak und Soda; leicht löslich in Natronlauge und Essigsäure. — Liefert mit Salzsäure das Diphenylantimontrichlorid zurück. Die Lösung in alkoh. Salzsäure wird durch Quecksilberchlorid zersetzt unter Bildung von Antimonchlorid und Phenylquecksilberchlorid.

Diphenylorthostibinigsäure-trichlorid, Diphenylantimontrichlorid $C_{12}H_{10}Cl_3Sb = (C_6H_5)_2SbCl_3$. *B.* Entsteht neben Triphenylstibin und Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$ (S. 893) bei der Einw. von 17 g Natrium auf eine Lösung von 40 g Antimontrichlorid und 40 g Chlorbenzol in dem 4-fachen Vol. Benzol (MICHAELIS, REESE, *A.* **233**, 43, 58). Entsteht in kleiner Menge auch aus Diphenylquecksilber und Antimontrichlorid (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2911). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Salzsäure). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 180° (M., R.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in heißer verdünnter Salzsäure (M., R.). — Liefert mit Ammoniak Diphenylstibinigsäure (s. o.) (M., R.).

Phenylthiostibinigsäure-anhydrid, Phenylantimonsulfid $C_6H_5SSb = C_6H_5 \cdot SbS$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Phenylantimondichlorid $C_6H_5SbCl_2$ (S. 891) oder von Phenylantimonoxyd (s. o.) in alkoh. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und säuert dann mit Salzsäure an (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2913). — Krystalle (aus Alkohol). F: 65°.

2. 1-Methyl-benzol-stibinigsäure-(4), p-Toluolstibinigsäure, p-Tolylstibinigsäure $C_7H_9O_2Sb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Sb(OH)_2$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbH(:O) \cdot OH$.

p-Tolylstibinigsäure-anhydrid, p-Tolylantimonoxyd $C_7H_7OSb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbO$. *B.* Aus p-Tolyl-antimondichlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_2$ (S. 893) und Soda (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2914). — Krystalle. F: 200°.

[1]) Vgl. hierzu die Vorbemerkung zu Phosphinigsäuren, S. 790.

B. Stibinigsäure einer Oxy-Verbindung.

Bis - [3.5 - dichlor - 4 - methoxy - phenyl] - stibinigsäure $C_{14}H_{11}O_4Cl_4Sb = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2)_2SbO \cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer äther. Lösung von Bis-[3.5-dichlor-4-methoxy-phenyl]-antimontrichlorid $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$ (s. u.) mit absol. Alkohol, dann mit wäßr. Alkohol, schließlich mit etwas Wasser (LÖLOFF, *B.* **30**, 2840). — Amorphes Pulver. Schmilzt bei 228—229° unter Zersetzung. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge.

Bis-[3.5-dichlor-4-methoxy-phenyl]-orthostibinigsäure-trichlorid, Bis-[3.5-dichlor-4-methoxy-phenyl]-antimontrichlorid $C_{14}H_{10}O_2Cl_7Sb = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$. *B.* Entsteht neben 2.4.6-Trichlor-anisol (Bd. VI, S. 192) bei 6-stdg. Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Tl. Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibin (S. 893) in 15 Tln. Chloroform bei 0° (LÖLOFF, *B.* **30**, 2839). — Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 184°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Äther und Chloroform. — Liefert bei der Hydrolyse Bis-[3.5-dichlor-4-methoxy-phenyl]-stibinigsäure (s. o.).

4. Stibinsäuren.

Monostibinsäuren $C_nH_{2n-5}O_3Sb$.

1. **Benzolstibinsäure, Phenylstibinsäure** $C_6H_7O_3Sb = C_6H_5 \cdot SbO(OH)_2$[1]. *B.* Man sättigt eine äther. Lösung von Phenylantimondichlorid $C_6H_5 \cdot SbCl_2$ (S. 891) in der Kälte mit Chlor, verdunstet den Äther, löst das entstandene (nicht näher beschriebene) Tetrachlorid in verd. Natronlauge und fällt die Lösung durch verd. Salzsäure (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2913). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak und in Soda. — $Ba(C_6H_6O_3Sb)_2$. Niederschlag.

2. **1-Methyl-benzol-stibinsäure-(4), p-Toluolstibinsäure, p-Tolylstibinsäure** $C_7H_9O_3Sb = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbO(OH)_2$. *B.* Durch Behandeln von p-Tolyl-antimondichlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_2$ (S. 893) mit Chlor und Auflösen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Tetrachlorids in verd. Natronlauge (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2914). — Amorphes Pulver.

[1]) Zur Molekulargröße der freien Phenylstibinsäure vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHMIDT, *A.* **421**, 179.

XXVII. C-Wismut-Verbindungen.

1. Bismutine.

(Verbindungen vom Typus $R \cdot BiH_2$.)

Triphenylbismutin, Wismuttriphenyl, Triphenylwismut $C_{18}H_{15}Bi = (C_6H_5)_3Bi$. *B.* Bei 50-stdg. Erhitzen von 500 g Brombenzol mit 500 g Wismutnatrium (dargestellt durch allmähliches Eintragen von 1 Tl. Natrium in 10 Tle. geschmolzenes Wismut) und etwas Essigester auf 160° (MICHAELIS, POLIS, *B.* **20**, 55; MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* **251**, 324). Durch Kochen einer ätherischen Phenylmagnesiumbromidlösung mit Wismuttrichlorid (PFEIFFER, PIETSCH, *B.* **37**, 4622). — Krystallisiert dimorph: scheidet sich aus Alkohol meist in monoklinen Säulen vom Schmelzpunkt 78° ab, seltener in monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 75° (ARZRUNI, *A.* **251**, 326; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 274). D^{20}: 1,5851 (MI., PO.; MI., MA.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Äther, Ligroin, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol (MI., MA.). — Nimmt direkt Chlor und Brom, aber kein Jod auf (MI., PO.). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung mit Jod fällt Wismutoxyjodid BiOI aus (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2843). Wird durch Erwärmen mit konz. Salzsäure glatt zerlegt in Benzol und Wismuttrichlorid (MI., PO.; MI., MA.). Rauchende Salpetersäure erzeugt o-Dinitro-benzol und Wismutnitrat (G.). Verbindet sich mit Wismuttribromid in äther. Lösung zu Diphenylwismutbromid (S. 899) (MI., MA.). Durch Einw. von Quecksilberchlorid auf Triphenylwismut entstehen Wismutoxychlorid BiOCl, Phenylquecksilberchlorid und Benzol (G.).

Tri-o-tolyl-bismutin, Wismut-tri-o-tolyl, Tri-o-tolyl-wismut $C_{21}H_{21}Bi = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Bi$. *B.* Beim Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen Wismutnatrium und 2-Brom-toluol auf 180° (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2846). — Krystalle (aus Benzol). F: 128,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther und Alkohol.

Tri-p-tolyl-bismutin, Wismut-tri-p-tolyl, Tri-p-tolyl-wismut $C_{21}H_{21}Bi = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3Bi$. *B.* Bei 50-stdg. Erhitzen von 4-Brom-toluol mit Wismutnatrium und etwas Essigester auf 180° (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* **251**, 331). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther, schwer in kaltem Alkohol.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-bismutin, Wismut-tris-[2.4-dimethyl-phenyl], Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-wismut $C_{24}H_{27}Bi = [(CH_3)_2C_6H_3]_3Bi$. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 374) und Wismutnatrium (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* **251**, 333). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-bismutin, Wismut-tris-[2.5-dimethyl-phenyl], Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-wismut $C_{24}H_{27}Bi = [(CH_3)_2C_6H_3]_3Bi$. *B.* Aus 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 385) und Wismutnatrium (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2847). — Nadeln. F: 194,5°.

Tris-[4-isopropyl-phenyl]-bismutin, Wismut-tris-[4-isopropyl-phenyl], Tris-[4-isopropyl-phenyl]-wismut $C_{27}H_{33}Bi = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_3Bi$. *B.* Aus gleichen Gewichtsteilen 4-Brom-1-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 395) und Wismutnatrium (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2848). — Tafeln. F: 159°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Petroläther und Alkohol.

Tris-[4-methoxy-phenyl]-bismutin, Wismut-tris-[4-methoxy-phenyl], Tris-[4-methoxy-phenyl]-wismut $C_{21}H_{21}O_3Bi = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Bi$. *B.* Entsteht neben p.p-Dianisol (Bd. VI, S. 991) beim Erhitzen von gleichen Gewichtsteilen 4-Brom-anisol (Bd. VI,

S. 199) und Wismutnatrium auf 180° (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2848). — Würfel (aus Chloroform). F: 190°. Wenig löslich in Petroläther, Alkohol, kaltem Benzol und kaltem Chloroform.

Tris-[4-äthoxy-phenyl]-bismutin, Wismut-tris-[4-äthoxy-phenyl], Tris-[4-äthoxy-phenyl]-wismut $C_{24}H_{27}O_3Bi = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_3Bi$. *B.* In sehr geringer Ausbeute beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile 4-Brom-phenetol (Bd. VI, S. 199) und Wismutnatrium (G., *B.* **30**, 2850). — Prismen. F: 73°.

2. Hydroxybismutine.

[Verbindungen vom Typus $R\cdot Bi^{III}H\cdot OH$ bezw. $R\cdot Bi^{V}H_2O$ bezw. $R\cdot Bi^{V}H_2(OH)_2$.]

Diphenylwismuthydroxyd $C_{12}H_{11}OBi = (C_6H_5)_2Bi\cdot OH$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)_2Bi\cdot Ac$. — Diphenylwismutbromid $(C_6H_5)_2BiBr$. *B.* Beim Vermischen von Triphenylwismut (S. 898) mit Wismuttribromid, beide gelöst in Äther (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* **251**, 327). Gelbe Warzen (aus Chloroform). F: 157—158°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform. Wird durch Alkohol zersetzt. Wird durch Ammoniak rasch zerlegt in Wismuthydroxyd und Triphenylwismut. Beim Erwärmen mit Schwefelammonium entstehen Benzol und Wismutsulfid Bi_2S_3. — Diphenylwismutjodid $(C_6H_5)_2BiI$. *B.* Entsteht neben Triphenylwismut beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Triphenylwismutdichlorid (s. u.) mit Kaliumjodid, gelöst in Alkohol (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2843). Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 133°. Wird von Alkohol teilweise in Benzol und Wismutoxyjodid BiOI zerlegt.

Triphenylwismutdihydroxyd $C_{18}H_{17}O_2Bi = (C_6H_5)_3Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)_3BiAc_2$. — Triphenylwismutdichlorid $(C_6H_5)_3BiCl_2$. *B.* Beim Aufleiten von Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Triphenylwismut in Ligroin bei 0° (MICHAELIS, POLIS, *B.* **20**, 56). Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 141,5° (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* **251**, 329). Schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol, sehr leicht in Benzol (MI., PO.). Wird von konz. Salzsäure nicht zersetzt (MI., PO.). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Chlorids in alkoh. Ammoniak entstehen Triphenylwismut, Ammoniumchlorid und Schwefel (MI., PO.). — Triphenylwismutdibromid $(C_6H_5)_3BiBr_2$. *B.* Aus Wismuttriphenyl und Brom, beide gelöst in Ligroin (MI., PO., *B.* **20**, 56). Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 122° (MI., MA., *A.* **251**, 329). Schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol (MI., PO.). — Triphenylwismutdinitrat $(C_6H_5)_3Bi(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung des Dibromids mit Silbernitrat (MI., MA., *A.* **251**, 330). Nadeln. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Salzsäure regeneriert das Dichlorid.

Phenyl-bis-[x-nitro-phenyl]-wismutdihydroxyd[1]) $C_{18}H_{15}O_6N_2Bi = (C_6H_5)(O_2N\cdot C_6H_4)_2Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $(C_6H_5)(O_2N\cdot C_6H_4)_2BiAc_2$. — Dichlorid $(C_6H_5)(O_2N\cdot C_6H_4)_2BiCl_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von konz. Salzsäure in eine Lösung des Dinitrats in Eisessig (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2846). Nadeln (aus Benzol). F: 136°. Unlöslich in Petroläther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. — Dinitrat $(C_6H_5)(O_2N\cdot C_6H_4)_2Bi(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 g Triphenylwismutdinitrat in 10 g Salpetersäure (von 100%) bei 0° (G., *B.* **30**, 2844). Prismen (aus Chloroform). Verpufft bei 150°. Unlöslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff.

Tri-o-tolyl-wismutdihydroxyd $C_{21}H_{23}O_2Bi = (CH_3\cdot C_6H_4)_3Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $(CH_3\cdot C_6H_4)_3BiAc_2$. — Tri-o-tolyl-wismutdichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3BiCl_2$. *B.* Aus Tri-o-tolyl-wismut in Chloroform mittels Chlor (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2846). Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 160°. Fast unlöslich in Petroläther und kaltem Alkohol, leicht löslich in warmem Benzol und Chloroform. — Tri-o-tolyl-wismutdibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3BiBr_2$. *B.* Aus Tri-o-tolyl-wismut und Brom in Petroläther (G., *B.* **30**, 2847). Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 125°. — Tri-o-tolyl-wismutdinitrat $(CH_3\cdot C_6H_4)_3Bi(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus dem Tri-o-tolyl-wismutdichlorid mit Silbernitrat (G., *B.* **30**, 2847). Krystalle (aus Chloroform). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Tri-p-tolyl-wismutdihydroxyd $C_{21}H_{23}O_2Bi = (CH_3\cdot C_6H_4)_3Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $(CH_3\cdot C_6H_4)_3BiAc_2$. — Tri-p-tolyl-wismutdichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3BiCl_2$. *B.* Beim Aufleiten von Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Tri-p-tolyl-wismut in Petroläther (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* **251**, 332). Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 147°. Leicht

[1]) Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Untersuchung von VORLÄNDER, *B.* **58**, 1900.

löslich in Benzol, Chloroform und heißem Alkohol, schwer in Petroläther und Äther. — Tri-p-tolylwismutdibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_3BiBr_2$. *B.* Aus Tri-p-tolyl-wismut und Brom in Petroläther (MI., MA., *A.* **251**, 332). Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 111—112°. — Tri-p-tolyl-wismutdinitrat $(CH_3\cdot C_6H_4)_3Bi(O\cdot NO_2)_2$. *B.* Aus der alkoh. Lösung des Dichlorids oder Dibromids und Silbernitrat (MI., MA., *A.* **251**, 333). Nadeln oder Blättchen. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-wismutdihydroxyd $C_{24}H_{29}O_2Bi = [(CH_3)_2C_6H_3]_3Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $[(CH_3)_2C_6H_3]_3BiAc_2$. — Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-wismutdichlorid $[(CH_3)_2C_6H_3]_3BiCl_2$. *B.* Aus Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-wismut in Petroläther mit Chlor (MICHAELIS, MARQUARDT, *A.* **251**, 334). Prismen. F: 161°. — Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-wismutdibromid $[(CH_3)_2C_6H_3]_3BiBr_2$. *B.* Aus Tris-[2.4-dimethyl-phenyl]-wismut und Brom in Petroläther (MI., MA., *A.* **251**, 334). Gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 117°.

Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-wismutdihydroxyd $C_{24}H_{29}O_2Bi = [(CH_3)_2C_6H_3]_3Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $[(CH_3)_2C_6H_3]_3BiAc_2$. — Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-wismutdichlorid $[(CH_3)_2C_6H_3]_3BiCl_2$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-wismut und Chlor in Chloroform (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2847). Nadeln. F: 167,5°. — Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-wismutdibromid $[(CH_3)_2C_6H_3]_3BiBr_2$. *B.* Aus Tris-[2.5-dimethyl-phenyl]-wismut und Brom in Chloroform (G., *B.* **30**, 2847). Gelbe Nadeln. F: 130°.

Tris-[4-isopropyl-phenyl]-wismutdihydroxyd $C_{27}H_{35}O_2Bi = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3Bi(OH)_2$ bezw. seine Salze $[(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4]_3BiAc_2$. — Tris-[4-isopropyl-phenyl]-wismutdichlorid $(C_3H_7\cdot C_6H_4)_3BiCl_2$. *B.* Aus Tris-[4-isopropyl-phenyl]-wismut und Chlor (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2848). Tafeln. F: 208°. — Tris-[4-isopropyl-phenyl]-wismutdibromid $(C_3H_7\cdot C_6H_4)_3BiBr_2$. *B.* Aus Tris-[4-isopropyl-phenyl]-wismut und Brom (G., *B.* **30**, 2848). — Tafeln. F: 150°.

Tris-[4-methoxy-phenyl]-wismutdibromid $C_{21}H_{21}O_3Br_2Bi = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3BiBr_2$. *B.* Aus Tris-[4-methoxy-phenyl]-wismut und Brom in Chloroform (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2849). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 103°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Tris-[2 oder 3-chlor-4-methoxy-phenyl]-wismutdichlorid $C_{21}H_{18}O_3Cl_5Bi = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl)_3BiCl_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von Tris-[4-methoxy-phenyl]-wismut in Chloroform (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2850). — Krystalle (aus Chloroform). F: 133°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

XXVIII. C-Silicium-Verbindungen[1]).

1. Abkömmlinge des Monosilans SiH_4, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_3$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

A. Monosilan-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Monosilane $C_nH_{2n-4}Si$.

1. Phenylmonosilan $C_6H_8Si = C_6H_5 \cdot SiH_3$.

Triäthylphenylmonosilan, Siliciumtriäthylphenyl, Triäthylphenylsilicium $C_{12}H_{20}Si = (C_2H_5)_3(C_6H_5)Si$. *B.* Aus Phenylsiliciumtrichlorid $C_6H_5 \cdot SiCl_3$ (S. 911) und Diäthylzink (Bd. IV, S. 672) bei 150—165° (LADENBURG, *A.* **173**, 158). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp: 230°. D°: 0,9042. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther. — Beim Einleiten von Chlor unter Abkühlen entsteht Triäthyl-[4(?)-chlor-phenyl]-monosilan (S. 902).

Methyläthylpropylphenylmonosilan, Siliciummethyläthylpropylphenyl, Methyläthylpropylphenylsilicium $C_{12}H_{20}Si = (CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5)Si$. *B.* Aus Äthylpropylphenylsiliciumchlorid (S. 904) und überschüssigem Methylmagnesiumjodid bei 170° (KIPPING, *Soc.* **91**, 221). — Farbloses Öl. Kp: 228—230°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser.

Methyltriphenylmonosilan, Siliciummethyltriphenyl, Methyltriphenylsilicium $C_{19}H_{18}Si = (CH_3)(C_6H_5)_3Si$. *B.* Aus Triphenylsiliciumchlorid (S. 905) und überschüssigem Methylmagnesiumjodid bei 130° (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 210). — Krystalle (aus Petroläther). F: 67—67,5°.

Äthyltriphenylmonosilan, Siliciumäthyltriphenyl, Äthyltriphenylsilicium $C_{20}H_{20}Si = (C_2H_5)(C_6H_5)_3Si$. *B.* Aus Triphenylsiliciumbromid (S. 905) und Diäthylzink (LADENBURG, *B.* **40**, 2278). Aus Triphenylsiliciumchlorid und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid bei 130° (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 209). — Tafeln (L.), Prismen (aus Petroläther) (M., K.). F: 72—74° (L.), 76° (M., K.). Leicht löslich in Petroläther, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (M., K.).

Tetraphenylmonosilan, Siliciumtetraphenyl, Tetraphenylsilicium $C_{24}H_{20}Si = (C_6H_5)_4Si$. *B.* Man trägt fein zerschnittenes Natrium in ein mit wasserfreiem Äther verdünntes Gemisch aus Siliciumtetrachlorid und Chlorbenzol ein, gibt etwas Essigester (oder Tetraphenylsilicium) hinzu, gießt nach beendeter Reaktion den Äther ab und trägt den vom Natrium abgesiebten Rückstand in Wasser ein; man wäscht das Ungelöste mit Wasser und krystallisiert es aus Benzol und dann aus Chloroform um (POLIS, *B.* **18**, 1541; **19**, 1013; vgl. KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 451). — Krystalle (aus Chloroform). Tetragonal (ARZRUNI, *B.* **19**, 1013). F: 233°; destilliert unzersetzt oberhalb 530°; D^{20}: 1,0780; schwer löslich in Äther und Alkohol, etwas leichter in kaltem Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, am leichtesten

[1]) Die im folgenden an erster Stelle benutzten Namen entsprechen den Vorschlägen STOCKS (*B.* **49**, 108), welche 1916, also nach dem für die 4. Auflage dieses Handbuchs geltenden Literatur-Schlußtermin erschienen sind.

in Chlorbenzol und heißem Benzol (P., *B.* **19**, 1014). — Gibt mit Brom je nach den Reaktionsbedingungen Triphenylsiliciumbromid (S. 905) (LADENBURG, *B.* **40**, 2274) oder Tris-silicobenzoyl-orthokieselsäure $(C_6H_5\cdot SiO\cdot O)_3Si\cdot OH$ (S. 911) (P., *B.* **19**, 1015) und Brombenzol. Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 200° unverändert (P., *B.* **19**, 1015). Löst sich unverändert in sehr viel heißer konzentrierter Schwefelsäure (P., *B.* **19**, 1015). Gibt, in Essigsäureanhydrid gelöst, mit wasserfreier Schwefelsäure Benzolsulfonsäure (K., LL.). Löst sich in Chlorsulfonsäure unter Bildung von Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Diphenylsulfon (Bd. VI, S. 300) (K., LL.). Mit Phosphorpentachlorid entstehen Triphenylsiliciumchlorid (S. 905) und Diphenylsiliciumdichlorid (S. 910) (P., *B.* **19**, 1018). Beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure auf 130—140° entstehen Benzol und Spuren von Triphenylsilicol $(C_6H_5)_3Si\cdot OH$ (S. 905) (K., LL.).

Äthylpropylphenylchlormonosilan, Äthylpropylphenylsiliciumchlorid $C_{11}H_{17}ClSi = (C_2H_5)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)(C_6H_5)SiCl$ s. S. 904.

Äthyldiphenylchlormonosilan, Äthyldiphenylsiliciumchlorid $C_{14}H_{15}ClSi = (C_2H_5)(C_6H_5)_2SiCl$ s. S. 904.

Triphenylchlormonosilan, Triphenylsiliciumchlorid $C_{18}H_{15}ClSi = (C_6H_5)_3SiCl$ s. S. 905.

Äthylphenyldichlormonosilan, Äthylphenylsiliciumdichlorid $C_8H_{10}Cl_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5)SiCl_2$ s. S. 909.

Diphenyldichlormonosilan, Diphenylsiliciumdichlorid $C_{12}H_{10}Cl_2Si = (C_6H_5)_2SiCl_2$ s. S. 910.

Phenyltrichlormonosilan, Phenylsiliciumtrichlorid $C_6H_5Cl_3Si = C_6H_5\cdot SiCl_3$ s. S. 911.

Triphenylbrommonosilan, Triphenylsiliciumbromid $C_{18}H_{15}BrSi = (C_6H_5)_3SiBr$ s. S. 905.

Diphenyldibrommonosilan, Diphenylsiliciumdibromid $C_{12}H_{10}Br_2Si = (C_6H_5)_2SiBr_2$ s. S. 910.

Triäthyl-[4(?)-chlor-phenyl]-monosilan, Silicium-triäthyl-[4(?)-chlor-phenyl], Triäthyl-[4(?)-chlor-phenyl]-silicium $C_{12}H_{19}ClSi = (C_2H_5)_3(C_6H_4Cl)Si$. Zur Frage der Einheitlichkeit vgl. GRÜTTNER, KRAUSE, *B.* **50** [1917], 1564. — *B.* Beim Einleiten von Chlor in Triäthylphenylsilicium (S. 901) unter Abkühlen (LADENBURG, *A.* **173**, 161). — Dickflüssig. Kp: 260—265°. D^0: 1,0185. Wird von Wasser nicht verändert. Wird von alkoh. Kaliumacetat bei 250° nicht angegriffen.

Tetrakis-[x-nitro-phenyl]-monosilan[1]**, Silicium-tetrakis-[x-nitro-phenyl]**[1]**, Tetrakis-[x-nitro-phenyl]-silicium**[1] $C_{24}H_{16}O_8N_4Si = (O_2N\cdot C_6H_4)_4Si$. *B.* Man trägt allmählich 10 g Tetraphenylsilicium in ein im Kältegemisch befindliches Gemisch aus 60 Tln. rauchender Salpetersäure und 80 Tln. konz. Schwefelsäure ein; man gießt die Lösung in Wasser, trocknet den gebildeten Niederschlag an der Luft, löst ihn hierauf in kaltem Eisessig und fällt mit Wasser (POLIS, *B.* **19**, 1017). — Pulver. Schmilzt zwischen 93° und 105°. Fast unlöslich in Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Eisessig.

2. Monosilane $C_7H_{10}Si = C_7H_7\cdot SiH_3$.

1. ***m-Tolylmonosilan*** $C_7H_{10}Si = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SiH_3$.

Tetra-m-tolyl-monosilan, Silicium-tetra-m-tolyl, Tetra-m-tolyl-silicium $C_{28}H_{28}Si = (CH_3\cdot C_6H_4)_4Si$. *B.* Aus 3-Brom-toluol (Bd. V, S. 305), Siliciumtetrachlorid und Natrium (POLIS, *B.* **19**, 1021; vgl. *B.* **18**, 1542). — Krystalle (aus Ligroin). F: 150,8°; siedet unzersetzt oberhalb 550°; D^{20}: 1,1188; leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Äther, Eisessig und Petroläther, fast unlöslich in Alkohol (P., *B.* **19**, 1022).

2. ***p-Tolylmonosilan*** $C_7H_{10}Si = CH_3\cdot C_6H_4\cdot SiH_3$.

Tetra-p-tolyl-monosilan, Silicium-tetra-p-tolyl, Tetra-p-tolyl-silicium $C_{28}H_{28}Si = (CH_3\cdot C_6H_4)_4Si$. *B.* Aus 4-Brom-toluol (Bd. V, S. 305), Siliciumtetrachlorid und Natrium in Äther (POLIS, *B.* **18**, 1542; **19**, 1019). — Krystalle (aus Chloroform). Monoklin (domatisch ?) (ARZRUNI, *B.* **19**, 1019; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 343). F: 228°; siedet unzersetzt oberhalb 450°; D^{20}: 1,0793; ziemlich schwer löslich in Äther, leichter in Schwefelkohlenstoff und kaltem Chloroform, sehr leicht in warmem Chloroform und Benzol (P., *B.* **19**, 1019). —

[1]) Zur Frage der Konstitution und der Einheitlichkeit vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Untersuchungen von VORLÄNDER, *B.* **58**, 1900 und von KIPPING, BLACKBURN, *Soc.* **1932**, 2200.

Gibt mit rauchender Salpetersäure in der Wärme Kieselsäure und 2.4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) (P., *B.* **19**, 1021).

p-Tolyl-trichlormonosilan, p-Tolyl-siliciumtrichlorid $C_7H_7Cl_3Si = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SiCl_3$ s. S. 912.

3. *Benzylmonosilan* $C_7H_{10}Si = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiH_3$.

Methyläthylpropylbenzylmonosilan, Siliciummethyläthylpropylbenzyl, Methyläthylpropylbenzylsilicium $C_{13}H_{22}Si = (CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)Si$. *B.* Aus Äthylpropylbenzylsiliciumchlorid (S. 905) mit Methylmagnesiumjodid bei 110—120° (KIPPING, *Soc.* **91**, 729). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp_{760}: ca. 250°; Kp_{100}: ca. 177°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser. — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei ca. 130° Methyläthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-silicium (S. 904) und Äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-silicol (S. 907) neben anderen Produkten.

Äthyldipropylbenzylmonosilan, Siliciumäthyldipropylbenzyl, Äthyldipropylbenzylsilicium $C_{15}H_{26}Si = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2(C_6H_5 \cdot CH_2)Si$. *B.* Aus Äthylbenzylsiliciumdichlorid (S. 910) und überschüssigem Propylmagnesiumbromid bei 130° (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 204). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 280°; Kp_{50}: 178°. — Mit Chlorsulfonsäure in Chloroform entsteht Äthyl-dipropyl-[4-sulfo-benzyl]-silicium (S. 904).

Äthylpropylisobutylbenzylmonosilan, Siliciumäthylpropylisobutylbenzyl, Äthylpropylisobutylbenzylsilicium $C_{16}H_{28}Si = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2](C_6H_5 \cdot CH_2)Si$. *B.* Aus Äthylpropylbenzylsiliciumchlorid (S. 905) und Isobutylmagnesiumbromid bei 140° (KIPPING, DAVIES, *Soc.* **95**, 73). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 282—283°. — Mit Chlorsulfonsäure in Chloroform entsteht Äthyl-propyl-isobutyl-[4-sulfo-benzyl]-silicium (S. 904).

Äthylpropylphenylbenzylmonosilan, Siliciumäthylpropylphenylbenzyl, Äthylpropylphenylbenzylsilicium $C_{18}H_{24}Si = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)Si$. *B.* Aus Äthylpropylphenylsiliciumchlorid (S. 904) und Benzylmagnesiumchlorid bei 160° (KIPPING, *Soc.* **91**, 211, 221). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 325°; Kp_{100}: 249—251°. Leichter als Wasser. — Wird von Wasser oder Salpetersäure zersetzt. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei höchstens 70° entstehen Äthylpropylbenzylsilicol (S. 905) und Bis-[äthylpropylbenzylsilicyl]-äther (S. 906) neben Benzol. Läßt man konz. Schwefelsäure bei 100° einwirken, so entsteht Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther (S. 907) neben anderen Produkten.

Tetrabenzylmonosilan, Siliciumtetrabenzyl, Tetrabenzylsilicium $C_{28}H_{28}Si = (C_6H_5 \cdot CH_2)_4Si$. *B.* Aus Benzylchlorid, Siliciumtetrachlorid und Natrium in Äther in Gegenwart von etwas Essigester; man erwärmt, filtriert, wäscht das Ungelöste mit trocknem Äther, destilliert alle äther. Lösungen ab und versetzt den völlig von Äther befreiten Rückstand mit Ligroin; den hierbei gebildeten Niederschlag wäscht man mit Ligroin und krystallisiert ihn aus Äther um (POLIS, *B.* **18**, 1543). — Krystalle (aus Chloroform). Monoklin (ARZRUNI, *B.* **19**, 1023). F: 127,5°; siedet oberhalb 550°; D^{20}: 1,0776; schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in heißem Benzol und Chloroform (P., *B.* **19**, 1023).

Äthylpropylbenzylchlormonosilan, Äthylpropylbenzylsiliciumchlorid $C_{12}H_{19}ClSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)SiCl$ s. S. 905.

Äthylisobutylbenzylchlormonosilan, Äthylisobutylbenzylsiliciumchlorid $C_{13}H_{21}ClSi = (C_2H_5)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2](C_6H_5 \cdot CH_2)SiCl$ s. S. 906.

Tribenzylchlormonosilan, Tribenzylsiliciumchlorid $C_{21}H_{21}ClSi = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3SiCl$ s. S. 906.

Äthylbenzyldichlormonosilan, Äthylbenzylsiliciumdichlorid $C_9H_{12}Cl_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5 \cdot CH_2)SiCl_2$ s. S. 910.

Dibenzyldichlormonosilan, Dibenzylsiliciumdichlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Si = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2SiCl_2$ s. S. 911.

Benzyltrichlormonosilan, Benzylsiliciumtrichlorid $C_7H_7Cl_3Si = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$ s. S. 912.

2. Monosilan $C_nH_{2n-10}Si$.

α-Naphthylmonosilan $C_{10}H_{10}Si = C_{10}H_7 \cdot SiH_3$.

α-Naphthyl-trichlormonosilan, α-Naphthyl-siliciumtrichlorid $C_{10}H_7Cl_3Si = C_{10}H_7 \cdot SiCl_3$ s. S. 913.

B. Monosilan-derivate einer Sulfonsäure.

Methyl-äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan, Methyl-äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-silicium $C_{13}H_{22}O_3SSi = (CH_3)(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. KIPPING, *Soc.* **93**, 460; CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97** [1910], 773; BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96** [1917], 93. — *B.* Aus Methyläthylpropylbenzylsilicium (S. 903) und konz. Schwefelsäure bei ca. 130°, neben anderen Produkten (KIPPING, *Soc.* **91**, 731). Aus Methyläthylpropylbenzylsilicium und Chlorsulfonsäure in Chloroform unter Eiskühlung (K., *Soc.* **91**, 739). — Salze: K., *Soc.* **91**, 732. Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $C_{10}H_{21}N + C_{13}H_{22}O_3SSi + 2H_2O$. Platten oder Prismen (aus feuchtem Petroläther). Schmilzt wasserhaltig unter 100°, wasserfrei bei 122—123°. Das wasserfreie Salz ist sehr leicht löslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —15° (in Wasser; 25 ccm Lösung enthalten 0,488 g wasserfreies Salz). — Salz des Bornylamins (Bd. XII, S. 45). Schneeartige Krystalle (aus Petroläther). Sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. — Salz des dl-Hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1191). Platten (aus verd. Alkohol). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 50°, langsam erhitzt, bei ca. 130°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Äthyl-dipropyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan, Äthyl-dipropyl-[4-sulfo-benzyl]-silicium $C_{15}H_{26}O_3SSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. KIPPING, *Soc.* **93**, 460; CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97** [1910], 773; BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96** [1917], 93. — *B.* Aus Äthyldipropylbenzylsilicium (S. 903) und Chlorsulfonsäure in Chloroform (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 204). — Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $C_{10}H_{21}N + C_{15}H_{26}O_3SSi + 2H_2O$. Tafeln (aus Petroläther). Schmilzt wasserhaltig bei 62,5—63°, wasserfrei bei 135°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Mitteln. $[\alpha]_D$: —14,9° (in Methylalkohol; 0,589 g in 25 ccm Lösung) (M., K.).

Äthyl-propyl-isobutyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilan, Äthyl-propyl-isobutyl-[4-sulfo-benzyl]-silicium $C_{16}H_{28}O_3SSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]Si \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. KIPPING, *Soc.* **93**, 460; CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97** [1910], 773; BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96** [1917], 93. — *B.* Aus Äthylpropylisobutylbenzylsilicium (S. 903) und Chlorsulfonsäure in Chloroform unter Kühlung (KIPPING, DAVIES, *Soc.* **95**, 73). — Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $C_{10}H_{21}N + C_{16}H_{28}O_3SSi + 2H_2O$. Krystalle (aus feuchtem Petroläther). Schmilzt wasserhaltig unter 100°, wasserfrei bei 127—128° (K., D.).

2. Abkömmlinge des Monosilanols $SiH_3 \cdot OH$, Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SiH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

A. Monosilanol-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Phenylmonosilanol $C_6H_8OSi = C_6H_5 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Äthylpropylphenylmonosilanol, Äthylpropylphenylsilicol, Äthylpropylphenylsiliciumhydroxyd $C_{11}H_{18}OSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5)Si \cdot OH$. *B.* Durch Behandeln von Äthylpropylphenylsiliciumchlorid (s. u.) in Äther mit überschüssigem p-Toluidin und Waschen der filtrierten ätherischen Lösung mit verd. Säure (KIPPING, *Soc.* **91**, 219). — Farblose Flüssigkeit. Kp: gegen 250°. Unlöslich in Wasser.

Äthylpropylphenylmonosilylchlorid, Äthylpropylphenylchlormonosilan, Äthylpropylphenylsiliciumchlorid $C_{11}H_{17}ClSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5)SiCl$. *B.* Aus Äthylphenylsiliciumdichlorid (S. 909) in Äther mit Propylmagnesiumbromid (K., *Soc.* **91**, 218). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{100}: 178—182°. Raucht an der Luft.

Äthyldiphenylmonosilylchlorid, Äthyldiphenylchlormonosilan, Äthyldiphenylsiliciumchlorid $C_{14}H_{15}ClSi = (C_2H_5)(C_6H_5)_2SiCl$. *B.* Aus Äthylsiliciumtrichlorid (Bd. IV, S. 630) und Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 207). — Farblose rauchende Flüssigkeit. Kp_{115}: ca. 240°; Kp_{50}: 206—208°. — Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht Bis-[äthyldiphenylsilicyl]-äther (S. 905).

Bis - [äthyldiphenylmonosilyl] - äther, Bis - [äthyldiphenylsilicyl] - äther $C_{28}H_{30}OSi_2 = [(C_2H_5)(C_6H_5)_2Si]_2O$. *B.* Durch Zersetzung von Äthyldiphenylsiliciumchlorid (S. 904) mit Wasser (M., K., *Soc.* **93**, 207). — Tafeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Chloroform, Äther, Petroläther, Benzol.

Triphenylmonosilanol, Triphenylsilicol, Triphenylsiliciumhydroxyd, „Silicotriphenylcarbinol" $C_{18}H_{16}OSi = (C_6H_5)_3Si \cdot OH$. *B.* Aus Triphenylsiliciumchlorid (s. u.) und Wasser (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 209) in Gegenwart von etwas Ammoniak (POLIS, *B.* **19**, 1019; vgl. DILTHEY, EDUARDOFF, *B.* **37**, 1140). Aus Triphenylsiliciumbromid durch Erhitzen mit verd. Kaliumcarbonatlösung auf 120° (LADENBURG, *B.* **40**, 2275). Man trägt fein zerschnittenes Natrium in ein mit wasserfreiem Äther verd. Gemisch aus Siliciumtetrachlorid und Chlorbenzol ein, filtriert nach beendeter Reaktion ab, verdampft das äther. Filtrat und destilliert den Rückstand bei 10 mm Druck; man erhitzt den bei 210—260° übergegangenen Anteil mit alkoh. Natronlauge, um Triphenylsiliciumchlorid zu zersetzen, und setzt vorsichtig Wasser zu, wobei sich Tetraphenylsilicium abscheidet; aus der filtrierten Lösung setzt sich beim Stehen Triphenylsilicol ab, das man durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Äther und Petroläther reinigt (KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 452; vgl. POLIS, *B.* **18**, 1542). Aus Phenylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid in Äther, neben anderen Produkten (DILTHEY, EDUARDOFF, *B.* **37**, **1140**). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 148—150° (LA., *B.* **40**, 2275), 150,5—151,5° (MARSDEN, K.), 155° (D., E.). Unzersetzt flüchtig; leicht löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Wasser (LA., *B.* **40**, 2275). — Über die Einw. von rauchender Schwefelsäure vgl.: LADENBURG, *B.* **40**, 2276; **41**, 966; KIPPING, MARTIN, *Soc.* **95**, 490. Zersetzt sich mit Chlorsulfonsäure unter Bildung von Diphenylsulfon (Bd. VI, S. 300) und Benzolsulfonsäure (K., LL.). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid (MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 308; vgl. KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 454) unter Zusatz von Phosphorpentachlorid (SCHLENK, RENNING, RACKY, *B.* **44** [1911], 1179) entsteht Triphenylsiliciumchlorid.

Triphenylmonosilylchlorid, Triphenylchlormonosilan, Triphenylsiliciumchlorid $C_{18}H_{15}ClSi = (C_6H_5)_3SiCl$. *B.* Man erhitzt Tetraphenylsilicium (S. 901) mit Phosphorpentachlorid im geschlossenen Rohr auf 180°, läßt nach dem Erkalten den entstandenen Chlorwasserstoff entweichen und erhitzt dann auf 240° (POLIS, *B.* **19**, 1018). Aus Triphenylsilicol (s. o.) und Acetylchlorid (KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 454; MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 308) unter Zusatz von Phosphorpentachlorid (SCHLENK, RENNING, RACKY, *B.* **44** [1911], **1179**). Aus Äthylsiliciumtrichlorid (Bd. IV, S. 630) und Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 208). Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tetraphenylsiliciums aus Siliciumtetrachlorid, Chlorbenzol und Natrium (KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 454). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 110—111° (MARS., K.). Destilliert unzersetzt im Vakuum (P.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform (K., LL.). — Zersetzt sich langsam an der Luft (K., LL.). Bei der Destillation an der Luft entweicht Chlorwasserstoff (P.). Wird von Wasser in Triphenylsilicol und Salzsäure zerlegt (P.; MARS., K.).

Triphenylmonosilylbromid, Triphenylbrommonosilan, Triphenylsiliciumbromid $C_{18}H_{15}BrSi = (C_6H_5)_3SiBr$. *B.* Beim Erhitzen von Tetraphenylsilicium (S. 901) mit Brom, zunächst auf 100° und dann im geschlossenen Rohr auf 150°, neben Brombenzol (LADENBURG, *B.* **40**, 2274). — Farblose Nadeln (aus Äther). F: 118—120°; destilliert im Vakuum unzersetzt; leicht löslich in Äther und heißem Benzol, schwer in Ligroin (LA.). — Raucht schwach an der Luft; wird durch Wasser und durch Alkohol leicht angegriffen; gibt mit Brom bei 150° Diphenylsiliciumdibromid (S. 910), mit Kaliumcarbonatlösung bei 120° Triphenylsilicol (LA.). Reaktion mit Diäthylzink: LA.; vgl. KIPPING, MURRAY, *Soc.* **1929**, 361; REYNOLDS, BIGELOW, KRAUS, *Am. Soc.* **51** [1929], 3067.

Bis - [triphenylmonosilyl] - äther, Bis - [triphenylsilicyl] - äther $C_{36}H_{30}OSi_2 = (C_6H_5)_3Si \cdot O \cdot Si(C_6H_5)_3$. *B.* Aus Triphenylsilicol (s. o.) in heißer Essigsäure durch Hinzufügen von konz. Salpetersäure (KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 455). — Platten (aus Essigsäure). F: 222°; unlöslich in Methylalkohol, schwer löslich in Äthylalkohol (K., LL.); löst sich in kaltem Benzol weniger als 1:40 (KIPPING, MURRAY, *Soc.* **1929**, 365 Anm.).

2. Benzylmonosilanol $C_7H_{10}OSi = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiH_2 \cdot OH$.

Äthylpropylbenzylmonosilanol, Äthylpropylbenzylsilicol, Äthylpropylbenzylsiliciumhydroxyd $C_{12}H_{20}OSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)Si \cdot OH$. *B.* Aus Äthylpropylbenzylsiliciumchlorid (s. u.) mit Wasser, neben anderen Produkten (KIPPING, *Soc.* **91**, 726). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{25}: ca. 155°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser.

Äthylpropylbenzylmonosilylchlorid, Äthylpropylbenzylchlormonosilan, Äthylpropylbenzylsiliciumchlorid $C_{12}H_{19}ClSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)SiCl$. *B.* Aus Äthylbenzylsiliciumdichlorid (S. 910) mit Propylmagnesiumbromid in Äther beim Kochen (K., *Soc.* **91**, 722). — Farblose rauchende Flüssigkeit. Kp_{100}: ca. 195°. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Äthylpropylbenzylsilicol (s. o.) und Bis-[äthylpropylbenzylsilicyl]-äther (S. 906).

Bis-[äthylpropylbenzylmonosilyl]-äther, Bis-[äthylpropylbenzylsilicyl]-äther $C_{24}H_{38}OSi_2 = [(C_2H_5)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2)(C_6H_5\cdot CH_2)Si]_2O$. *B.* Aus Äthylpropylbenzylsiliciumchlorid und Wasser, neben Äthylpropylbenzylsilicol und anderen Produkten (KIPPING, *Soc.* **91**, 727; MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 200). Aus Äthylpropylphenylbenzylsilicium (S. 903) beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure bei höchstens 70°, neben Benzol (K., *Soc.* **91**, 223). — Farbloses Öl. Kp_{50}: 271—272°; Kp_{25}: ca. 256°; unlöslich in Wasser, mit organischen Mitteln mischbar (MA., K.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure bei 100° Bis-[äthylpropyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther (S. 907), neben anderen Produkten (MA., K.; vgl. auch K., *Soc.* **91**, 224).

Äthylisobutylbenzylmonosilanol, Äthylisobutylbenzylsilicol, Äthylisobutylbenzylsiliciumhydroxyd $C_{13}H_{22}OSi = (C_2H_5)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2](C_6H_5\cdot CH_2)Si\cdot OH$. *B.* Aus Äthylisobutylbenzylsiliciumchlorid (s. u.) und Wasser, neben Bis-[äthylisobutylbenzylsilicyl]-äther (s. u.) (LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2008). — Öl. Kp_{25}: 162—164°. Leichter als Wasser. Unlöslich in Wasser. — Konzentrierte Schwefelsäure gibt bei 60—65° Bis-[äthylisobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther (S. 908).

Äthylisobutylbenzylmonosilylchlorid, Äthylisobutylbenzylchlormonosilan, Äthylisobutylbenzylsiliciumchlorid $C_{13}H_{21}ClSi = (C_2H_5)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2](C_6H_5\cdot CH_2)SiCl$. *B.* Man fügt die äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Isobutylmagnesiumbromid zu einer äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthylbenzylsiliciumdichlorid (S. 910), kocht das Gemisch 6 Stdn., verdampft den Äther und erhitzt weitere 8 Stdn. auf dem Wasserbade (L., K., *Soc.* **93**, 2006). — Flüssigkeit. Kp_{100}: 198—202°. — Mit Wasser entsteht Äthylisobutylbenzylsilicol (s. o.) und Bis-[äthylisobutylbenzylsilicyl]-äther (s. u.), mit Chlorsulfonsäure in Chloroform Bis-[äthylisobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther (S. 908), neben Oxyisobutansulfonsäure (Bd. IV, S. 17).

Bis-[äthylisobutylbenzylmonosilyl]-äther, Bis-[äthylisobutylbenzylsilicyl]-äther $C_{26}H_{42}OSi_2 = \{(C_2H_5)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2](C_6H_5\cdot CH_2)Si\}_2O$. *B.* Aus Äthylisobutylbenzylsiliciumchlorid (s. o.) und Wasser, neben Äthylisobutylbenzylsilicol (s. o.) (L., K., *Soc.* **93**, 2008). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{20}: 250—252°. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser, mit organischen Flüssigkeiten mischbar. — Konzentrierte Schwefelsäure gibt bei 70° Bis-[äthylisobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther (S. 908).

Äthyldibenzylmonosilanol, Äthyldibenzylsilicol, Äthyldibenzylsiliciumhydroxyd $C_{16}H_{20}OSi = (C_2H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)_2Si\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Wasser auf (nicht näher beschriebenes) Äthyldibenzylsiliciumchlorid, das man aus Äthylsiliciumtrichlorid (Bd. IV, S. 630) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther neben anderen Produkten erhält (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **93**, 449). — Öl. Kp_{25}: 207—212°. — Geht beim Stehen im Vakuum über konz. Schwefelsäure in Bis-[äthyldibenzylsilicyl]-äther (s. u.) über.

Bis-[äthyldibenzylmonosilyl]-äther, Bis-[äthyldibenzylsilicyl]-äther $C_{32}H_{38}OSi_2 = [(C_2H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)_2Si]_2O$. *B.* Man läßt Äthyldibenzylsilicol (s. o.) im Vakuum über konz. Schwefelsäure stehen (R., K., *Soc.* **93**, 450). — Tafeln (aus Alkohol). F: 55°. Leicht löslich in Äther.

Tribenzylmonosilanol, Tribenzylsilicol, Tribenzylsiliciumhydroxyd, „Silicotribenzylcarbinol" $C_{21}H_{22}OSi = (C_6H_5\cdot CH_2)_3Si\cdot OH$. *B.* Man gibt 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid langsam zur absolut-ätherischen Lösung von 4 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid, läßt mehrere Tage stehen und kocht dann noch einige Stunden (DILTHEY, *B.* **38**, 4136). Man zersetzt Tribenzylsiliciumchlorid (s. u.) mit Wasser (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **93**, 451; MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 307). — Farblose Nadeln (aus wenig Alkohol oder aus Chloroform + Ligroin). F: 106° (D.), 104° (R., K.; M., K.). Leicht löslich in Alkohol (R., K.). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht Bis-[tribenzylsilicyl]-äther (s. u.); diesen erhält man auch bei längerem Kochen mit 20%iger Kalilauge, während mit heißer, sehr konzentrierter Kalilauge Toluol gebildet wird; mehrstündiges Erwärmen mit viel überschüssigem Acetylchlorid oder Benzoylchlorid gibt Tribenzylsiliciumchlorid (M., K.).

Tribenzylmonosilylchlorid, Tribenzylchlormonosilan, Tribenzylsiliciumchlorid $C_{21}H_{21}ClSi = (C_6H_5\cdot CH_2)_3SiCl$. *B.* Aus Siliciumtetrachlorid in Äther und Benzylchlorid in Gegenwart von Magnesium, neben anderen Produkten (M., K., *Soc.* **95**, 306). Aus Äthylsiliciumtrichlorid (Bd. IV, S. 630) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther, neben anderen Produkten (R., K., *Soc.* **93**, 450). Aus Tribenzylsilicol (s. o.) beim mehrstündigen Erhitzen mit viel überschüssigem Acetylchlorid oder Benzoylchlorid (M., K.). — Prismen (aus Petroläther). F.: 141° (R., K.; M., K.). Siedet unter 100 mm Druck oberhalb 300° (R., K.), bei ca. 300—360° (M., K.). Leicht löslich in Alkohol (R., K.). — Gibt mit Wasser Tribenzylsilicol (R., K.; M., K.).

Bis-[tribenzylmonosilyl]-äther, Bis-[tribenzylsilicyl]-äther $C_{42}H_{42}OSi_2 = (C_6H_5\cdot CH_2)_3Si\cdot O\cdot Si(CH_2\cdot C_6H_5)_3$. *B.* Aus Tribenzylsilicol (s. o.) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure (M., K., *Soc.* **95**, 307). — Tafeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 205°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther und Alkohol.

B. Monosilanol-derivat einer Oxo-Verbindung.

Tris-[dibenzoylmethyl]-monosilanol $C_{45}H_{34}O_7Si = [(C_6H_5 \cdot CO)_2CH]_3Si \cdot OH$. Als Salze hiervon sind die Dibenzoylmethansiliconiumsalze $(C_{15}H_{11}O_2)_3Si \cdot Ac$ (Bd. VII, S. 770) aufzufassen.

C. Monosilanol-derivate einer Sulfonsäure.

Äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilanol, Äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-silicol, Äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-siliciumhydroxyd $C_{12}H_{20}O_4SSi = (C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. KIPPING, *Soc.* **93**, 460; CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97** [1910], 773; BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96** [1917], 93. — *B.* Aus Methyläthylpropylbenzylsilicium (S. 903) mit konz. Schwefelsäure bei ca. 130°, neben anderen Produkten (K., *Soc.* **91**, 731). — Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $C_{10}H_{21}N + C_{12}H_{20}O_4SSi + 2H_2O$. Krystalle (aus feuchtem Essigester). Wird bei 100° wasserfrei; schmilzt wasserfrei bei 211—212°; unlöslich in wasserfreiem Essigester, darin löslich in Gegenwart einer Spur Wasser; sehr wenig löslich in Äther und siedendem Wasser. $[\alpha]_D$: —15° (in 99,6%igem Methylalkohol; 0,443 g in 25 ccm Lösung) (K., *Soc.* **91**, 733).

Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-monosilyl]-äther, Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2 = [(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si]_2O$. Zur Konstitution vgl. KIPPING, *Soc.* **93**, 460; CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97** [1910], 773; BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96** [1917], 93.

a) Inaktive (spaltbare) Form, dl-Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2 = [(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si]_2O$. *B.* Aus Bis-[äthylpropylbenzylsilicyl]-äther und konz. Schwefelsäure bei 70—80° (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 200; KIPPING, *Soc.* **93**, 461; vgl. K., *Soc.* **91**, 224). Aus Bis-[äthylpropylbenzylsilicyl]-äther in Chloroform mit Chlorsulfonsäure unter Kühlen (MARSDEN, K., *Soc.* **93**, 202). Aus Äthylpropylbenzylsilicol mit konz. Schwefelsäure bei 100° (K., *Soc.* **91**, 728). Aus Äthylpropylphenylbenzylsilicium und konz. Schwefelsäure bei 100°, neben anderen Produkten (K., *Soc.* **91**, 223). Aus Äthylpropylphenylbenzylsilicium und Chlorsulfonsäure in Chloroform (MARSDEN, K., *Soc.* **93**, 203). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 100° p-Toluolsulfonsäure (K., *Soc.* **93**, 472). Setzt man das Natriumsalz der dl-Säure mit salzsaurem d-2-Methyl-hydrindamin-(1) (Bd. XII, S. 1204) um, so erhält man ein öliges Produkt; behandelt man dieses Öl mit wäßr. Methylalkohol, so scheidet sich das hierin weniger lösliche d-2-Methyl-hydrindamin-(1)-salz des d-Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers ab, während aus den Mutterlaugen das leichter lösliche (nicht ganz rein erhaltene) d-2-Methyl-hydrindamin-(1)-salz des l-Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers gewonnen wird; in entsprechender Weise liefert l-2-Methyl-hydrindamin-(1) mit der dl-Säure das Salz aus der l-Base und der l-Säure und das Salz aus l-Base und d-Säure (K., *Soc.* **93**, 462). — Bezüglich des auffallenden optischen Verhaltens der Salze vgl. K., *Soc.* **93**, 457. — Salze: K., *Soc.* **91**, 225. Ammoniumsalz $(NH_4)_2C_{24}H_{36}O_7S_2Si_2$. Schlecht ausgebildete, farblose Platten (aus Methylalkohol bei Zusatz von Essigester). — Bariumsalz. Unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in verd. Alkohol. — Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $2C_{10}H_{21}N + C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2 + 4H_2O$. Flache Platten oder Prismen (aus verd. Methylalkohol oder feuchtem Essigester). Schmilzt wasserhaltig bei schnellem Erhitzen im Krystallwasser unter 100°, bei langsamem Erhitzen gegen 230° (Zers.). Unlöslich in Wasser, wasserfreiem Aceton und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, wasserhaltigem Aceton und feuchtem Essigester. $[\alpha]_D$: —15,5° (in Methylalkohol; 25 ccm Lösung enthalten 0,402 g wasserfreie Substanz). — Salz des Bornylamins (Bd. XII, S. 45) $2C_{10}H_{19}N + C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2$. Schlecht ausgebildete Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 208—210° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: + 9,6° (in Methylalkohol; 25 ccm Lösung enthalten 0,3992 g). Nicht spaltbar. — Salz des dl-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1204). Weißes Pulver (aus wäßr. Methylalkohol oder aus wäßr. Aceton).

b) Rechtsdrehende Form, d-Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2 = [(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si]_2O$. *B.* Das Salz des d-2-Methyl-hydrindamins-(1) entsteht, wenn man das Natriumsalz des dl-Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers in Wasser mit salzsaurem d-2-Methyl-hydrindamin-(1) umsetzt und das sich ausscheidende ölige Produkt bei gewöhnlicher Temperatur mit wäßr. Methylalkohol behandelt (KIPPING, *Soc.* **91**, 234; **93**, 462). — Bezüglich des auffallenden optischen Verhaltens der Salze vgl. K., *Soc.* **93**, 457. — Natriumsalz. Die wäßr. Lösung zeigt den Drehungswert $[\alpha]$: + 5,8° (2,01 g Salz in 20 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 465).

— Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $2C_{10}H_{21}N + C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2 + 4H_2O$. Krystalle (aus wäßr. Methylalkohol oder aus feuchtem Essigester). F: 228—229°. $[\alpha]_D$: —15,6° (in Methylalkohol; 0,6 g wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 468). — Salz des Bornylamins (Bd. XII, S. 45). Krystalle (aus wäßr. Methylalkohol). F: 210° bis 211°; $[\alpha]_D$: +9,2° (in Methylalkohol; 0,705 g in 20 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 470). — Salz des dl-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1204). Krystalle (aus wäßr. Methylalkohol). Schmilzt unscharf gegen 165° (KIPPING, *Soc.* **95**, 411). — Salz des d-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1204). Prismen (aus wäßr. Methylalkohol). F: 205—207° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, feuchtem Aceton, Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D$: +15,6° (in Methylalkohol; 1,062 g in 25 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 463). — Salz des l-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1205). Gelatinös. F: 148—152°; $[\alpha]_D$: —15,6° (in Methylalkohol; 0,754 g in 20 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 466).

c) Linksdrehende Form, l-Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{24}H_{38}O_7S_2Si_2 = [(C_2H_5)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)(HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si]_2O$. *B.* Das Salz des l-2-Methyl-hydrindamins-(1) entsteht, wenn man das Natriumsalz des dl-Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers in Wasser mit salzsaurem l-2-Methyl-hydrindamin-(1) umsetzt und das sich ausscheidende ölige Produkt bei gewöhnlicher Temperatur mit wäßr. Methylalkohol behandelt (KIPPING, *Soc.* **91**, 238; **93**, 463). — Bezüglich des auffallenden optischen Verhaltens der Salze vgl. K., *Soc.* **93**, 457. — Natriumsalz. Zeigt in wäßr. Lösung den Drehungswert $[\alpha]_D$: —5,9° (2,05 g Substanz in 20 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 465). — Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19). Dem Salz der d-Säure außerordentlich ähnlich. F: 226° bis 227°. $[\alpha]_D$: —15,5° (in Methylalkohol; 0,628 g Substanz in 20 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 468). — Salz des Bornylamins (Bd. XII, S. 45). Krystalle. F: 212—213°; $[\alpha]_D$: +9,6° (in Methylalkohol; 0,614 g Substanz in 20 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 470). — Salz des d-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1204). Gelatinös. F: ca. 145° (K., *Soc.* **91**, 235). Optisches Drehungsvermögen: K., *Soc.* **91**, 235; **93**, 467). — Salz des l-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1205). Prismen (aus wäßr. Methylalkohol). F: 205° bis 207°; $[\alpha]_D$: —15,3° (in Methylalkohol; 0,925 g Substanz in 25 ccm Lösung) (K., *Soc.* **93**, 463).

Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-monosilyl]-äther, Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2 = \{(C_2H_5)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2](HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si\}_2O$. Zur Konstitution vgl. KIPPING, *Soc.* **93**, 460; CHALLENGER, KIPPING, *Soc.* **97** [1910], 773; BYGDÉN, *J. pr.* [2] **96** [1917], 93.

a) Inaktive (spaltbare) Form, dl-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2 = \{(C_2H_5)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2](HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si\}_2O$. *B.* Man erhitzt Äthylisobutylbenzylsilicol (S. 906) mit $1^1/_2$ Vol. konz. Schwefelsäure unter Schütteln auf 60—65° (LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2009). Aus Bis-[äthylisobutylbenzylsilicyl]-äther (S. 906) und konz. Schwefelsäure bei 70° (L., K., *Soc.* **93**, 2011). Aus Äthylisobutylbenzylsiliciumchlorid (S. 906) in Chloroform bei langsamem Zusatz von 1 Mol.-Gew. Chlorsulfonsäure in Chloroform unter Kühlung; man gießt das Reaktionsprodukt auf Eis (L., K., *Soc.* **93**, 2012). Läßt sich durch Krystallisation der Salze mit d- und l-2-Methyl-hydrindamin-(1)-salzen in die optischen Komponenten zerlegen (L., K., *Soc.* **93**, 2013). — Ammoniumsalz. Butterartige Masse. Löslich in Wasser und Alkohol (L., K., *Soc.* **93**, 2011). — Natriumsalz. Krystalle (L., K., *Soc.* **93**, 2011). — Bariumsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser und absol. Alkohol (L., K., *Soc.* **93**, 2011). — Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $2C_{10}H_{21}N + C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2 + 4H_2O$. Tafeln (aus feuchtem Essigester). Wird bei 100° wasserfrei; sintert wasserfrei bei 240° und schmilzt darauf bei 245°; unlöslich in trocknem Aceton, Essigester, löslich in den feuchten Flüssigkeiten; $[\alpha]_D$: —14,7° (in Methylalkohol; 0,447 g wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung) (L., K., *Soc.* **93**, 2010). — Salz des Bornylamins (Bd. XII, S. 45). $2C_{10}H_{19}N + C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2$. Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 207—209°; löslich in feuchtem Aceton; wird beim Erhitzen der wäßr. Lösung zersetzt (L., K., *Soc.* **93**, 2015).

b) Rechtsdrehende Form, d-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2 = \{(C_2H_5)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2](HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)Si\}_2O$. *B.* Das d-2-Methyl-hydrindamin-(1)-salz wird erhalten, wenn man das Natriumsalz des dl-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers (s. o.) in Wasser mit salzsaurem l-2-Methyl-hydrindamin-(1) umsetzt, das Reaktionsprodukt in wäßr. Methylalkohol löst, das beim Stehen der Lösung auskrystallisierende l-2-Methyl-hydrindamin-(1)-salz des l-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers durch Filtration von den das unreine l-2-Methyl-hydrindamin-(1)-salz des d-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers enthaltenden Mutterlaugen trennt, die aus den Mutterlaugen schließlich erhaltenen öligen Ausscheidungen mit schwach überschüssiger Soda zersetzt, das l-2-Methyl-hydrindamin-(1) mit Wasserdampf abdestilliert, die mit Essigsäure neutralisierte Lösung des Natriumsalzes des d-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers konzentriert und mit salzsaurem d-2-Methyl-hydrindamin-(1) behandelt (LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2093). — Natriumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: +10,4° (in Wasser; 0,663 g in 20 ccm Lösung). — Salz des l-Menthylamins in neuerem

Sinn (Bd. XII, S. 19) $2C_{10}H_{21}N + C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus feuchtem Essigester). Schmilzt wasserfrei bei 254—258°. $[\alpha]_D$: —13,9° (in Methylalkohol; 0,747 g wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung). — Salz des Bornylamins (Bd. XII, S. 45). Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 209—211°. — Salz des d-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1204) $2C_{10}H_{13}N + C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2$. Warzen (aus verd. Alkohol). F: 207—209°. Sehr leicht löslich in Alkohol, feuchtem Aceton, fast unlöslich in trocknem Aceton, Wasser. $[\alpha]_D$: +16,7° (in Methylalkohol; 0,756 g in 25 ccm Lösung). — Salz des l-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1205). Öl.

c) Linksdrehende Form, l-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äther $C_{28}H_{42}O_7S_2Si_2 = \{(C_2H_5)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2](HO_3S\cdot C_6H_4\cdot CH_2)Si\}_2O$. *B.* Das Salz des l-2-Methyl-hydrindamins-(1) wird gewonnen, wenn man zu einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes des dl-Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers (S. 908) salzsaures l-2-Methyl-hydrindamin-(1) fügt (LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2093). — Natriumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —10,5° (in Wasser; 0,591 g in 20 ccm Lösung). — Salz des l-Menthylamins in neuerem Sinn (Bd. XII, S. 19) $2C_{10}H_{21}N + C_{26}H_{42}O_7S_2Si_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus feuchtem Essigester). Schmilzt wasserfrei bei 253—257°. $[\alpha]_D$: —17,2° (in Methylalkohol; 0,552 g wasserfreies Salz in 20 ccm Lösung). — Salz des Bornylamins (Bd. XII, S. 45). Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 210—212°. — Salz des l-2-Methyl-hydrindamins-(1) (Bd. XII, S. 1205). Warzen (aus verd. Alkohol). F: 207—209°. $[\alpha]_D$: —17,0° (in Methylalkohol; 0,695 g in 25 ccm Lösung). — Salz des d-2-Methyl-hydrindamins-(1). Öl.

3. Abkömmlinge des Monosilandiols $SiH_2(OH)_2$, Verbindungen, die vom Typus $R\cdot SiH(OH)_2$ bezw. $R\cdot SiHO$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. **Phenylmonosilandiol** $C_6H_8O_2Si = C_6H_5\cdot SiH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_6OSi = C_6H_5\cdot SiHO$.

Äthylphenylmonosilanon, Äthylphenylsilicon, Äthylphenylsiliciumoxyd $C_8H_{10}OSi = (C_2H_5)(C_6H_5)SiO$. Vielleicht polymerisiert (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **93**, 439). — *B.* Aus Äthylphenylsiliciumdichlorid (s. u.) durch Zersetzung mit Wasser (KIPPING, *Soc.* **91**, 218). — Farbloses schweres Öl; unlöslich in Wasser (K.).

Äthylphenyldichlormonosilan, Äthylphenylsiliciumdichlorid $C_8H_{10}Cl_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5)SiCl_2$. *B.* Aus Äthylsiliciumtrichlorid (Bd. IV, S. 630) in Äther mit 1,1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid (K., *Soc.* **91**, 215). — Farblose Flüssigkeit, die sich rötlich und zuweilen violett färbt. Kp_{760}: 229—230°; Kp_{100}: 155—156°. Raucht stark an feuchter Luft. Liefert mit Wasser Äthylphenylsilicon (s. o.).

Diphenylmonosilandiol, Diphenylsiliciumdihydroxyd $C_{12}H_{12}O_2Si = (C_6H_5)_2Si(OH)_2$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid in Äther, neben Triphenylsilicol (DILTHEY, EDUARDOFF, *B.* **37**, 1141; vgl. KIPPING, *Soc.* **101** [1912], 2108; KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105** [1914], 487). — Nadeln (aus Benzol). F: 139°; leicht löslich in Äther, schwer in Benzol, Ligroin; unlöslich in Wasser (D., E.). — Geht beim Schmelzen in Diphenylsilicon (s. u.) über (D., E.). Wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch 3—4stündiges Erhitzen auf 140° und nachfolgendes Behandeln mit Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Alkohol in trimolekulares Diphenylsilicon (S. 910) übergeführt (DILTHEY, *B.* **38**, 4134).

Diphenylmonosilanon, Diphenylsilicon, Diphenylsiliciumoxyd $C_{12}H_{10}OSi = (C_6H_5)_2SiO$. Vielleicht teilweise trimerisiert (DILTHEY, *B.* **38**, 4133). — *B.* Durch Schmelzen des Diphenylsiliciumdihydroxyds $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (s. o.) (DILTHEY, EDUARDOFF, *B.* **37**, 1141). Man trägt fein zerschnittenes Natrium in ein mit wasserfreiem Äther verdünntes Gemisch aus Siliciumtetrachlorid und Chlorbenzol ein, filtriert nach beendeter Reaktion ab, verdampft das ätherische Filtrat und destilliert den Rückstand bei 10 mm Druck; nachdem man bei 210—260° das Triphenylsilicol (S. 905) übergetrieben hat, läßt man den bei 280° noch nicht flüchtigen Rückstand erkalten; die entstandene gelbe glasige Masse reinigt man durch Waschen mit alkoh. Kalilauge, zieht nach dem Trocknen mit Schwefelkohlenstoff aus, fällt mit Petroläther (Kp: 40—60°), löst die Fällung in Äther und fällt wieder mit Alkohol (KIPPING, LLOYD, *Soc.* **79**, 455; vgl. POLIS, *B.* **18**, 1542). — Amorphe Masse (aus Äther mit Alkohol gefällt).

Schmilzt bei 109° (K., LL.), zwischen 100° und 110° (D., E.). Unlöslich in Essigsäure und Alkohol, leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff (K., LL.).

Trimolekulares Diphenylmonosilanon, trimolekulares Diphenylsilicon $(C_{12}H_{10}OSi)_3 = \begin{matrix}(C_6H_5)_2Si\text{---}O & Si(C_6H_5)_2 \\ | & | \\ O\cdot Si(C_6H_5)_2\cdot & O\end{matrix}$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt (DILTHEY, *B.* **38**, 4135). Zur Konstitution vgl. KIPPING, ROBISON, *Soc.* **105** [1914], 484. — *B.* Man erhitzt Diphenylsiliciumdihydroxyd (S. 909) 3—4 Stunden auf 140° und behandelt die zuerst entstehende gelatinöse Masse (monomolekulares Diphenylsilicon?) mit etwas Essigsäureanhydrid, Eisessig oder Alkohol (DILTHEY, *B.* **38**, 4134). Durch Kochen von Diphenylsiliciumdihydroxyd mit Essigsäureanhydrid (D.). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 188°; leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid; wird beim Abdunsten der Lösungen teilweise wieder gelatinös abgeschieden (D.).

Diphenyldichlormonosilan, Diphenylsiliciumdichlorid $C_{12}H_{10}Cl_2Si = (C_6H_5)_2SiCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Tetraphenylsilicium (S. 901) und 2 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid bei 180—240° (POLIS, *B.* **19**, 1019). — Flüssig. Kp_{90}: 230—237°.

Diphenyldibrommonosilan, Diphenylsiliciumdibromid $C_{12}H_{10}Br_2Si = (C_6H_5)_2SiBr_2$. *B.* Aus Triphenylsiliciumbromid (S. 905) und Brom im geschlossenen Rohr bei 150° (LADENBURG, *B.* **40**, 2277). — Farbloses Öl. Siedet unter 12 mm Druck bei 175—183°.

2. Benzylmonosilandiol $C_7H_{10}O_2Si = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SiH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_7H_8OSi = C_6H_5\cdot CH_2\cdot SiHO$.

Trimolekulares Äthylbenzylmonosilanon, trimolekulares Äthylbenzylsilicon $(C_9H_{12}OSi)_3 = \begin{matrix}(C_2H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)Si\text{---}O\text{---} & Si(CH_2\cdot C_6H_5)(C_2H_5) \\ | & | \\ O\cdot Si(CH_2\cdot C_6H_5)(C_2H_5)\cdot & O\end{matrix}$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Eisessig und in Aceton bestimmt (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **93**, 444). — *B.* Man zersetzt Äthylbenzylsiliciumdichlorid (s. u.) mit Wasser (R., K., *Soc.* **93**, 443). — Farbloses Öl. Siedet unter 22 mm Druck bei 305—315° unter teilweiser Zersetzung; unlöslich in Wasser, mischbar mit organischen Mitteln (R., K.). — Einw. von konz. Schwefelsäure: R., K.

Äthylbenzyldichlormonosilan, Äthylbenzylsiliciumdichlorid $C_9H_{12}Cl_2Si = (C_2H_5)(C_6H_5\cdot CH_2)SiCl_2$. *B.* Bei langsamem Zusatz von 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid zur Lösung von 1 Mol.-Gew. Äthylsiliciumtrichlorid (Bd. IV, S. 630) in 6 Vol. Äther in Gegenwart von Magnesium unter Kühlung (LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2006; MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 306; vgl. KIPPING, *Soc.* **91**, 720). — Farblose rauchende Flüssigkeit. Kp_{100}: 169° (korr.) (K., *Soc.* **91**, 721). — Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von trimolekularem Äthylbenzylsilicon (s. o.) (K., *Soc.* **91**, 722). Gibt mit Propylmagnesiumbromid in siedendem Äther Äthylpropylbenzylsiliciumchlorid (S. 905), (K., *Soc.* **91**, 722), bei 130° Äthyldipropylbenzylsilicium (S. 903) (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 204).

Dibenzylmonosilandiol, Dibenzylsiliciumdihydroxyd $C_{14}H_{16}O_2Si = (C_6H_5\cdot CH_2)_2Si(OH)_2$. *B.* Aus Dibenzylsiliciumdichlorid (S. 911) und Wasser (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **93**, 448, 452; **101** [1912], 2143). — Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (R., K., *Soc.* **93**, 448). — Verhalten beim Erhitzen: R., K., *Soc.* **93**, 456; **101** [1912], 2148.

Anhydro-bis-[dibenzylmonosilandiol], Anhydro-bis-[dibenzylsiliciumdihydroxyd] $C_{28}H_{30}O_3Si_2 = [(C_6H_5\cdot CH_2)_2Si(OH)]_2O$. Zur Konstitution vgl. ROBISON, KIPPING, *Soc.* **101** [1912], 2143. — *B.* Durch 5-stündige Einw. von 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid auf 3 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid in Äther (DILTHEY, *B.* **38**, 4135). Beim Erhitzen von Dibenzylmonosilandiol (s. o.) auf 110° (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **93**, 453; vgl. R., K., *Soc.* **101** [1912], 2148). Aus Dibenzylsiliciumdichlorid (S. 911) mit Wasser, neben Dibenzylsiliciumdihydroxyd (R., K., *Soc.* **93**, 454). — Öl, das an feuchter Luft 1 H_2O aufnimmt (R., K., *Soc.* **101** [1912], 2143, 2153); das Hydrat wird durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther (R., K., *Soc.* **93**, 453) oder durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin (D.) gereinigt und bildet dann Prismen, die bei 75° (nach vorherigem Erweichen) (R., K., *Soc.* **93**, 453), 76° (D.) schmelzen; das Hydrat ist löslich in Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (D.). Die Krystalle geben im Vakuum über konz. Schwefelsäure ihr Krystallwasser ab unter Rückbildung des Öls; spaltet beim Erhitzen Wasser ab, das hierbei erhaltene Produkt gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid trimolekulares Dibenzylsilicon (S. 911) (R., K., *Soc.* **93**, 456; vgl. *Soc.* **101** [1912], 2152).

Trimolekulares Dibenzylmonosilanon, trimolekulares Dibenzylsilicon $(C_{14}H_{14}OSi)_3 = \begin{array}{l} (C_6H_5\cdot CH_2)_2Si \text{---} O \text{------} Si(CH_2\cdot C_6H_5)_2 \\ \quad O\cdot Si(CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot O \end{array}$. Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt (ROBISON, KIPPING, *Soc.* **93**, 456). Zur Konstitution vgl. auch R., K., *Soc.* **105** [1914], 40; VYLE, KIPPING, *Soc.* **125** [1924], 2616. — *B.* Durch Erhitzen von Dibenzylmonosilandiol (S. 910) (R., K., *Soc.* **93**, 452, 456; **101** [1912], 2148). Durch Erhitzen von Anhydro-bis-[dibenzylsiliciumdihydroxyd] (S. 910) und Behandeln des Produktes mit Essigsäureanhydrid (R., K., *Soc.* **93**, 456; **101** [1912], 2154). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 98°. Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Petroläther (R., K., *Soc.* **93**, 452).

Dibenzyldichlormonosilan, Dibenzylsiliciumdichlorid $C_{14}H_{14}Cl_2Si = (C_6H_5\cdot CH_2)_2SiCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid und 2,4 Mol.-Gew. Benzylmagnesiumchlorid (R., K., *Soc.* **93**, 451). Aus Siliciumtetrachlorid in Äther und Benzylchlorid in Gegenwart von Magnesium, neben anderen Produkten (MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 306). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 50—52°; Kp_{100}: 241—245° (R., K.; M., K.). Raucht schwach an der Luft (R., K.). — Gibt mit Wasser Dibenzylmonosilandiol (S. 910) und Anhydro-bis-[dibenzylsiliciumdihydroxyd] (S. 910) (R., K.).

4. Abkömmlinge der Monosilansäure HSiO·OH, Verbindungen vom Typus R·SiO·OH bezw. R·Si(OH)$_3$.

A. Monosilansäure-derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Monosilansäuren $C_nH_{2n-7}\cdot SiO_2H$.

1. Phenylmonosilansäure, Phenylsiliconsäure, „Silicobenzoesäure" $C_6H_6O_2Si = C_6H_5\cdot SiO_2H$. *B.* Entsteht im Gemisch mit Hydratisierungs- und Anhydrisierungsprodukten (MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 679; **107** [1915], 459), wenn man Phenylsiliciumtrichlorid (s. u.) mit überschüssigem verdünntem Ammoniak behandelt (LADENBURG, *A.* **173**, 155) oder wenn man Phenylorthosiliconsäure-triäthylester (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in der Kälte verseift (L.; KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2948). — Das erhaltene Gemisch hinterbleibt aus Äther als durchsichtige glasige Masse, die bei 92° schmilzt (L.; KH., S.), in Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich ist und sich in wäßrigen und alkoholischen Alkalien löst (KH., S.; vgl. L.), nicht aber in Sodalösung oder Bariumhydroxydlösung (L.) und die beim Glühen mit Kaliumhydroxyd in Benzol und Kieselsäure zerfällt (L.).

Phenylmonosilanorthosäure-triäthylester, Phenylorthosiliconsäure-triäthylester, Orthosilicobenzoesäure-triäthylester $C_{12}H_{20}O_3Si = C_6H_5\cdot Si(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Phenylsiliciumtrichlorid (s. u.) und Alkohol (LADENBURG, *A.* **173**, 154). Durch Einw. von Orthokieselsäuretetraäthylester (Bd. I, S. 334) auf Phenylmagnesiumbromid in Äther (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2948). — Ätherisch riechende Flüssigkeit. Kp: 235° (L.), 232—234° (KH., S.). D^0: 1,0133; D^{10}: 1,0055 (L.). Löst sich unverändert in Alkohol und Äther; wird von Wasser nicht aufgenommen, verwandelt sich aber beim Schütteln damit in eine sirupförmige hochsiedende Flüssigkeit (L.).

Phenylmonosilanorthosäure-trichlorid, Phenylorthosiliconsäure-trichlorid, Orthosilicobenzoesäure-trichlorid, Phenyltrichlormonosilan, Phenylsiliciumtrichlorid $C_6H_5Cl_3Si = C_6H_5\cdot SiCl_3$. *B.* Man erhitzt 1 Gew.-Tl. Siliciumtetrachlorid mit 2 Gew.-Tln. Diphenylquecksilber (S. 946) im geschlossenen Rohr auf 300° (LADENBURG, *A.* **173**, 152). Aus Siliciumtetrachlorid und Phenylmagnesiumbromid in Äther, neben anderen Produkten (DILTHEY, EDUARDOFF, *B.* **37**, 1139). — Flüssig. Raucht schwach an der Luft; Kp: 197°; löst sich unverändert in Äther und Chloroform (L.).

Tris-silicobenzoyl-orthokieselsäure $C_{18}H_{16}O_7Si_4 = (C_6H_5\cdot SiO\cdot O)_3Si\cdot OH$. *B.* Entsteht neben Brombenzol bei 12-tägigem Stehen einer Lösung von 17,1 g Tetraphenylsilicium (S. 901) in Chloroform mit 33 g Brom; man destilliert das Chloroform ab, wäscht den Rück-

stand mit Petroläther, löst ihn dann in Äther und fällt mit Alkohol (POLIS, *B.* **19**, 1016). Neben Phenylorthosiliconsäure-triäthylester (S. 911) aus Orthokieselsäuretetraäthylester (Bd. I, S. 334) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2949). — Pulver (aus Äther). Weder schmelzbar noch flüchtig; unlöslich in Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Alkohol, löslich in Äther; löslich in Alkalien (P.; KH., S.).

2. Monosilansäuren $C_7H_8O_2Si = C_7H_7 \cdot SiO_2H$.

1. ***p-Tolylmonosilansäure, p-Tolylsiliconsäure*** $C_7H_8O_2Si = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SiO_2H$.

p-Tolylmonosilanorthosäure-trichlorid, p-Tolylorthosiliconsäure-trichlorid, p-Tolyl-trichlormonosilan, p-Tolyl-siliciumtrichlorid $C_7H_7Cl_3Si = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SiCl_3$. *B.* Aus Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) und Siliciumtetrachlorid bei 300—320° (LADENBURG, *A.* **173**, 165). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit; schwerer als Wasser; Kp: 218—220° (L.). — Raucht an der Luft; wird von Wasser zersetzt (L.). Einw. von wäßr. Ammoniak: L.; vgl. MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 679, 687.

2. ***Benzylmonosilansäure, Benzylsiliconsäure, „Silicophenylessigsäure"*** $C_7H_8O_2Si = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiO_2H$. *B.* Entsteht im Gemisch mit Hydratisierungs- und Anhydrisierungsprodukten (MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 679; **107** [1915], 459), wenn man Benzylsiliciumtrichlorid mit Wasser zersetzt (MELZER, *B.* **41**, 3393; MARTIN, KIPPING, *Soc.* **95**, 309). — Das erhaltene Gemisch hinterbleibt als weiße Masse, die im Vakuum unter Aufblähen blättrig wird (MEL.). Schmilzt nach MEL. bei 65—66°; erweicht nach MAR., K. beim Erhitzen allmählich und ist bei 70° vollständig verflüssigt. Leicht löslich in Äther (MEL.; MAR., K.), Benzol, Chloroform (MEL.), Essigester, Aceton, Anilin und Phenylhydrazin (MAR., K.), schwer löslich in Alkohol (MEL.; MAR., K.). Leicht löslich in alkoholischer, schwer in wäßriger Kalilauge (MEL.). — Zerfällt beim Erwärmen mit sehr konz. Kalilauge in Toluol und Kieselsäure (MAR., K.).

Benzylmonosilanorthosäure-triäthylester, Benzylorthosiliconsäure-triäthylester, Orthosilicophenylessigsäure-triäthylester $C_{13}H_{22}O_3Si = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus Benzylsiliciumtrichlorid (s. u.) durch Einw. von absol. Alkohol (MEL., *B.* **41**, 3394; MAR., K., *Soc.* **95**, 310), neben Anhydro-bis-[benzylorthosiliconsäure-diäthylester] (s. u.) (MAR., K.). — Farbloses Öl (MAR., K.) von angenehmem Geruch; Kp: 245—250° (MEL.), Kp_{763}: 250—256°; Kp_{70}: 170—175° (MAR., K.). D: 0,9864 (MEL.). — Heiße konz. Kalilauge spaltet Toluol ab (MAR., K.).

Benzylmonosilanorthosäure-trichlorid, Benzylorthosiliconsäure-trichlorid, Orthosilicophenylessigsäure-trichlorid, Benzyltrichlormonosilan, Benzylsiliciumtrichlorid $C_7H_7Cl_3Si = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SiCl_3$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Siliciumtetrachlorid in Äther (MEL., *B.* **41**, 3393). Beim Eintragen von Benzylchlorid in eine mit Magnesium versetzte äther. Lösung von Siliciumtetrachlorid neben anderen Produkten (MAR., K., *Soc.* **95**, 306). — Farblose Flüssigkeit (MAR., K.) von stechendem Geruch; raucht stark an der Luft (MEL.). Kp_{100}: 140—142° (MAR., K.); Kp_{11}: 94—96° (MEL.). D: 1,2834 (MEL.). — Einw. von Wasser: MEL.; MAR., K.; vgl. MEADS, KIPPING, *Soc.* **107** [1915], 463. Gibt mit absol. Alkohol Benzylorthosiliconsäure-triäthylester (MEL.; MAR., K.) und Anhydro-bis-[benzylorthosiliconsäure-diäthylester] (MAR., K.).

Bis-[diäthoxy-benzyl-monosilyl]-äther, Anhydro-bis-[benzylorthosiliconsäure-diäthylester] $C_{22}H_{34}O_5Si_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_2]_2O$. *B.* Neben Benzylorthosiliconsäure-triäthylester (s. o.) aus Benzylsiliciumtrichlorid und absol. Alkohol (MAR., K., *Soc.* **95**, 310). — Gelbes Öl. Kp_{75}: 256—260°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther.

3. [2.4-Dimethyl-phenyl]-monosilansäure, 2.4-Dimethyl-phenylsiliconsäure, „Silicoxylylsäure" $C_8H_{10}O_2Si$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CH_3, $\cdot CH_3$, SiO_2H]

B. Entsteht im Gemisch mit Hydratisierungs- und Anhydrisierungsprodukten (MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 679; **107** [1915], 459), wenn man 2.4-Dimethyl-phenylorthosiliconsäure-triäthylester (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure in der Kälte verseift (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2950). — Das erhaltene Gemisch hinterbleibt (aus Benzol durch Ligroin gefällt) als grauweißes Pulver, das bei 118—121° schmilzt, in Benzol und Äther leicht löslich, in Alkohol mäßig löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich ist (KH., S.).

[2.4-Dimethyl-phenyl]-monosilanorthosäure-triäthylester, 2.4-Dimethyl-phenylorthosiliconsäure-triäthylester, Orthosilicoxylylsäure-triäthylester $C_{14}H_{24}O_3Si = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus 4-Jod-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 376), Magnesium und Orthokieselsäuretetraäthylester (Bd. I, S. 334) in Äther (KH., S., *B.* **41**, 2950). — Flüssigkeit von angenehmem Geruch; Kp: 268—271°; unlöslich in Wasser; leicht löslich in

Benzol, Ligroin, Alkohol, Äther (KH., S.). — Verseifung mit Jodwasserstoffsäure: KH., S.; vgl. MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 681.

Tris-[2.4-dimethyl-silicobenzoyl]-orthokieselsäure $C_{24}H_{28}O_7Si_4 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot SiO \cdot O]_3Si \cdot OH$. *B.* Neben 2.4-Dimethyl-phenylorthosiliconsäure-triäthylester (S. 912) aus 4-Jod-1.3-dimethyl-benzol, Magnesium und Orthokieselsäuretetraäthylester in Äther (KH., S., *B.* **41**, 2951). — Grauweißes, unschmelzbares nichtflüchtiges Pulver. Löslich in Äther, unlöslich in Benzol, Ligroin, Alkohol, Wasser.

2. Monosilansäuren $C_nH_{2n-13} \cdot SiO_2H$.

Monosilansäuren $C_{10}H_8O_2Si = C_{10}H_7 \cdot SiO_2H$.

1. ***α-Naphthylmonosilansäure, α-Naphthylsiliconsäure, „α-Siliconaphthoesäure"*** $C_{10}H_8O_2Si = C_{10}H_7 \cdot SiO_2H$. *B.* Entsteht im Gemisch mit Hydratisierungs- und Anhydrisierungsprodukten (MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 679; **107** [1915], 459), wenn man α-Naphthyl-siliciumtrichlorid mit Wasser zersetzt (MELZER, *B.* **41**, 3394) oder wenn man α-Naphthylorthosiliconsäure-triäthylester (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure in der Kälte verseift (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2952). — Das erhaltene Gemisch hinterbleibt als glasklare Masse (aus Äther) (MEL.) oder als grauweißes Pulver (aus Benzol durch Ligroin gefällt) (KH., S.). Bläht sich im Vakuum auf (MEL.). Schmilzt nach MEL. bei 125—130° zu einer blasigen Masse; erweicht nach KHOTINSKY, *B.* **42**, 3089 bei 133° und schmilzt bei 138°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol (MEL.; KH., S.), unlöslich in Wasser und Ligroin (KH., S.). Leicht löslich in alkoholischer, schwer in wäßriger Kalilauge (MEL.).

α-Naphthylmonosilanorthosäure-triäthylester, α-Naphthylorthosiliconsäure-triäthylester, α-Orthosiliconaphthoesäure-triäthylester $C_{16}H_{22}O_3Si = C_{10}H_7 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Orthokieselsäuretetraäthylester in Äther (KH., S., *B.* **41**, 2951). Durch Einw. von absol. Alkohol auf α-Naphthyl-siliciumtrichlorid (s. u.) (MELZER, *B.* **41**, 3395). — Flüssigkeit. Riecht angenehm (KH., S.), aromatisch (MEL.). Siedet nach MEL. unter 18 mm Druck bei 220—230°, nach KHOTINSKY, *B.* **42**, 3089 unter 15—18 mm Druck bei 174—177°, unter 744 mm Druck bei 308—320° (unter partieller Zersetzung). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (KH., S.).

α-Naphthylmonosilanorthosäure-trichlorid, α-Naphthylorthosiliconsäure-trichlorid, α-Orthosiliconaphthoesäure-trichlorid, α-Naphthyl-trichlormonosilan, α-Naphthyl-siliciumtrichlorid $C_{10}H_7Cl_3Si = C_{10}H_7 \cdot SiCl_3$. *B.* Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Siliciumtetrachlorid in Äther (MELZER, *B.* **41**, 3394). — Dicke Flüssigkeit von stechendem Geruch; raucht an der Luft; siedet unter 22 mm Druck bei 165—170°; D: 1,3760 (MEL.). — Zersetzung durch Wasser: MEL.; vgl. MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 679; **107** [1915], 459. Durch Einw. von absol. Alkohol entsteht α-Naphthylorthosiliconsäure-triäthylester (MEL.).

2. ***β-Naphthylmonosilansäure, β-Naphthylsiliconsäure, „β-Siliconaphthoesäure"*** $C_{10}H_8O_2Si = C_{10}H_7 \cdot SiO_2H$. *B.* Entsteht im Gemisch mit Hydratisierungs- und Anhydrisierungsprodukten (MEADS, KIPPING, *Soc.* **105** [1914], 679; **107** [1915], 459), wenn man β-Naphthylorthosiliconsäure-triäthylester mit Jodwasserstoffsäure verseift (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2953). — Das erhaltene Gemisch hinterbleibt als grauweißes Pulver, das bei 248—250° schmilzt; löslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (KH., S.).

β-Naphthylmonosilanorthosäure-triäthylester, β-Naphthylorthosiliconsäure-triäthylester, β-Orthosiliconaphthoesäure-triäthylester $C_{16}H_{22}O_3Si = C_{10}H_7 \cdot Si(O \cdot C_2H_5)_3$. *B.* Aus β-Naphthylmagnesiumbromid und Orthokieselsäure-tetraäthylester in Äther (KH., S., *B.* **41**, 2952). — Schwere Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Kp: 270—273°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

B. Monosilansäure-derivat einer Sulfonsäure.

[x-Sulfo-naphthyl-(1)]-monosilansäure, [x-Sulfo-naphthyl-(1)]-siliconsäure $C_{10}H_8O_5SSi = HO_3S \cdot C_{10}H_6 \cdot SiO_2H$. *B.* Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf α-Naphthylorthosiliconsäure-triäthylester (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2952). — F: 88—90°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser.

XXIX. C-Zinn-Verbindungen.

1. Verbindung, die vom Typus $R \cdot SnH_3$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu „Leitsätze“, Bd I, S. 10—11, § 12a.)

Phenylstannan[1] $C_6H_8Sn = C_6H_5 \cdot SnH_3$.

Triäthylphenylstannan, Zinntriäthylphenyl, Triäthylphenylzinn $C_{12}H_{20}Sn = (C_2H_5)_3(C_6H_5)Sn$. *B.* Man verdünnt ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Triäthylzinnjodid (Bd. IV, S. 633) und Brombenzol (Bd. V, S. 206) mit dem gleichen Volumen trocknem Äther, fügt die dem vorhandenen Halogen entsprechende Menge Natrium hinzu und läßt einige Tage stehen (LADENBURG, *A.* **159**, 251). — Flüssig. Kp: 254°. D^0: 1,2639. Leicht löslich in Äther und absol. Alkohol, schwer in verd. Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert mit Jod Jodbenzol und Triäthylzinnjodid. Rauchende Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzol und Triäthylzinnchlorid. Beim Erwärmen mit alkoh. Silbernitratlösung entstehen Diphenyl, Triäthylzinnnitrat und metallisches Silber. Gibt mit Zinntetrachlorid Diäthylzinndichlorid und Äthylphenylzinndichlorid (S. 915).

Tetraphenylstannan, Zinntetraphenyl, Tetraphenylzinn $C_{24}H_{20}Sn = (C_6H_5)_4Sn$. *B.* Man erwärmt 500 g Zinnnatriumlegierung (aus 1 Tl. Natrium und 3 Tln. Zinn) mit 600 g Brombenzol und 25 ccm Essigsäureäthylester ganz allmählich auf 70° und erhitzt dann 30 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden; man entzieht dem Reaktionsprodukt das Tetraphenylzinn durch Auskochen mit Benzol (POLIS, *B.* **22**, 2916); das aus der Benzollösung sich ausscheidende Tetraphenylzinn reinigt man durch Umkrystallisieren aus siedendem Pyridin (WERNER, PFEIFFER, *Z. a. Ch.* **17**, 99). Man läßt zu einer aus 20 g Brombenzol und 3 g Magnesium in absol. Äther hergestellten Phenylmagnesiumbromidlösung 5 g Zinntetrachlorid tropfen und kocht dann 2 Stdn. oder läßt 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* **37**, 321; vgl. POPE, PEACHEY, *Chem. N.* **89**, 20). — Prismen (aus Chloroform oder Dipropylamin); Nadeln (aus siedendem Pyridin). Tetragonal (DÜSING *B.* **22**, 2918). F: 225—226° (POLIS), 220° (PF., SCH.). Siedet oberhalb 420° (POLIS). Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht bei Siedehitze in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig (POLIS) und Pyridin (W., PF.). — Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff Brombenzol und Diphenylzinndibromid (S. 916) (POLIS).

2. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot SnH_2 \cdot OH$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze“, Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $C_6H_8OSn = C_6H_5 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Triphenylzinnhydroxyd $C_{18}H_{16}OSn = (C_6H_5)_3Sn \cdot OH$. *B.* Das Chlorid $(C_6H_5)_3SnCl$ entsteht aus Diphenylzinndichlorid (S. 915) in feuchtem Äther bei der Einw. von Natriumamalgam (ARONHEIM, *A.* **194**, 171). Beim Leiten von trocknem Ammoniak über geschmolzenes

[1] Zur Bezeichnung „Stannane“ vgl. MEYER-JACOBSON, Lehrbuch der Organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, Teil I [Leipzig 1907], S. 449, 451.

Diphenylzinndichlorid bei 100° und schließlich bei 200° (A., *A.* **194**, 172). Aus Diphenylzinndichlorid in Eisessig durch wäßr. Natriumnitritlösung (A., *B.* **12**, 509). Aus dem Chlorid erhält man durch Versetzen der alkoh. Lösung mit Ammoniak die freie Base (A., *A.* **194**, **174**). — Gallerte, die über Schwefelsäure pulverig wird; das Pulver enthält $1^1/_2 H_2O$, verliert bei 120° 1 H_2O; es schmilzt bei 117—118° und ist in Wasser leicht löslich (A., *A.* **194**, **174**)[1]. — Chlorid $(C_6H_5)_3SnCl$. Krystalle (aus Äther). F: 106° (A., *A.* **194**, 154).

2. Verbindung $C_7H_{10}OSn = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SnH_2 \cdot OH$.

Tribenzylzinnhydroxyd $C_{21}H_{22}OSn = (C_6H_5 \cdot CH_2)_3Sn \cdot OH$. *B.* Aus dem Chlorid beim Kochen mit Ammoniak oder mit Sodalösung (PFEIFFER, SCHNURMANN, *B.* **37**, 321). — Krystalle (aus Ligroin). — Chlorid $(C_6H_5 \cdot CH_2)_3SnCl$. *B.* Man setzt zu einer ätherischen, mit Eis gekühlten Lösung von Benzylmagnesiumchlorid (S. 939) tropfenweise Zinntetrachlorid und läßt 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen; dann versetzt man mit Wasser und Salzsäure (PF., SCH.). Weiße Nadeln (aus hochsiedendem Ligroin). F: 127—130°. Sehr leicht löslich in Pyridin, Aceton, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in leichtsiedendem Ligroin und absol. Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. Verbindung, die vom Typus $R \cdot SnH(OH)_2$ bezw. $R \cdot SnHO$ ableitbar ist.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

Verbindung $C_6H_8O_2Sn = C_6H_5 \cdot SnH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_5 \cdot SnHO$.

Äthylphenylzinndichlorid $C_8H_{10}Cl_2Sn = (C_2H_5)(C_6H_5)SnCl_2$. *B.* Neben Diäthylzinndichlorid durch tropfenweisen Zusatz von Triäthylphenylzinn (S. 914) zu Zinntetrachlorid und nachfolgendes Erhitzen zum Sieden (LADENBURG, *A.* **159**, 257). — Tafeln (aus Äther). F: 45°. Schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure, leicht in absol. Alkohol und in Äther.

Diphenylzinnoxyd, Diphenylstannon $C_{12}H_{10}OSn = (C_6H_5)_2SnO$ und Salze der Typen $(C_6H_5)_2Sn(OH) \cdot Ac$ und $(C_6H_5)_2SnAc_2$. *B.* Diphenylzinnoxyd wird erhalten durch Einw. von Alkalien auf das Dichlorid oder das Oxychlorid (ARONHEIM, *A.* **194**, 157). Entsteht ferner als Nebenprodukt bei der Darstellung von Diphenylzinndiäthylat (S. 916) aus Diphenylzinndichlorid und Natriumäthylat (ARO., *A.* **194**, 158, 168). — Weißes Pulver. Unschmelzbar; nicht ohne Zersetzung flüchtig. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin, sowie in Alkalien und verd. Säuren. — Wird von konz. Salzsäure in das Dichlorid übergeführt; liefert beim Behandeln mit Bromwasserstoff das Dibromid; bei der Einw. von Jodwasserstoff entstehen Zinntetrajodid und Benzol; Fluorwasserstoff und Schwefelwasserstoff wirken auf Diphenylzinnoxyd nicht ein (ARO., *A.* **194**, 159, 168). — Salze. Oxychlorid $(C_6H_5)_2Sn(OH)Cl$. *B.* Beim gelinden Erwärmen des Dichlorids (s. u.) mit Wasser (ARONHEIM, *A.* **194**, 154). Amorphes Pulver. F: 187°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich oder nur äußerst schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sowie in verd. Säuren und Alkalien. Liefert beim Digerieren mit Alkalilaugen Diphenylzinnoxyd. Gibt bei gelindem Erwärmen mit konz. Salzsäure das Dichlorid. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° werden Zinntetrachlorid und Benzol erhalten. Beim Behandeln mit gasförmigem Chlorwasserstoff entsteht das Dichlorid, mit Bromwasserstoff entsteht Diphenylzinnchlorobromid, mit Jodwasserstoff das Chlorojodid. Diphenylzinnoxychlorid wird durch Fluorwasserstoff, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff nicht verändert, durch konz. Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure vollständig zersetzt. — Dichlorid $(C_6H_5)_2SnCl_2$. *B.* Man übergießt 150 g Diphenylquecksilber (S. 946) mit etwa dem gleichen Gewicht Zinntetrachlorid, setzt Ligroin (Kp: 80—100°) hinzu und erhitzt ca. 12 Stdn. zum Sieden am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit (ARO., *A.* **194**, 148). Aus Diphenylzinnoxychlorid durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (ARO., *A.* **194**, 155) oder durch Einw. von trocknem Chlorwasserstoff (ARO., *A.* **194**, 159). Farblose Prismen (aus Ligroin). Triklin pinakoidal (ARZRUNI, *A.* **194**, 152; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 86). F: 42°; siedet unter teilweiser Zersetzung bei 333—337°; in jedem Verhältnis löslich in Äther, leicht in Alkohol und Ligroin, schwerer löslich in Wasser unter teilweiser Zersetzung (ARO., *A.* **194**, 152).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] zeigen KRAUSE, POHLAND, *B.* **57**, 540, daß Triphenylzinnhydroxyd aus Alkohol in wasserfreien Prismen vom Schmelzpunkt 119—120° krystallisiert.

Geht in Berührung mit Wasser in das Oxychlorid über (ARO., *A.* **194**, 154). Beim Hinzufügen von Ammoniak oder Natronlauge zu der wäßr. Lösung des Dichlorids wird Diphenylzinnoxyd gefällt (ARO., *A.* **194**, 154). Leitet man trocknes Ammoniak über das geschmolzene Dichlorid zunächst bei 100° und schließlich bei 200°, so erhält man Triphenylzinnchlorid (S. 915) (ARO., *A.* **194**, 172). Dieses entsteht auch bei der Behandlung des Dichlorids in feuchtem Äther mit Natriumamalgam (ARO., *A.* **194**, 177) oder beim Hinzufügen von Natriumnitritlösung zu einer Lösung des Dichlorids in Eisessig (ARO., *B.* **12**, 509). Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Dichlorid entsteht das Chlorobromid, bei der von Jodwasserstoff das Chlorojodid (ARO., *A.* **194**, 163, 165). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° erfolgt Spaltung in Benzol und Zinntetrachlorid (ARO., *A.* **194**, 154). Diphenylzinndichlorid liefert in absol. Alkohol beim Eintragen von Natrium oder in absolut-ätherischer Lösung beim Hinzufügen zu Natriumäthylatlösung Diphenylzinndiäthylat (ARO., *A.* **194**, 168). — Chlorobromid $(C_6H_5)_2SnClBr$. *B.* Beim Behandeln des Dichlorids mit Bromwasserstoff (ARO., *A.* **194**, 165), besser aus dem Oxychlorid mit Bromwasserstoff (ARO., *A.* **194**, 160). Krystalle. F: 39°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; scheidet sich aus diesen Lösungen ölig aus. Wird durch Wasser zersetzt. Besitzt einen süßlichen Geruch. — Dibromid $(C_6H_5)_2SnBr_2$. Durch Einw. von Bromwasserstoff auf Diphenylzinnoxyd, zuletzt unter Erwärmen auf ca. 50° (ARO., *A.* **194**, 166). Beim Behandeln von Tetraphenylzinn (S. 914) in Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol.-Gew. Brom (POLIS, *B.* **22**, 2918). Krystalle. F: 38° (ARO.). Kp_{42}: 230° (P.). — Chlorojodid $(C_6H_5)_2SnClI$. *B.* Aus dem Oxychlorid oder dem Dichlorid durch Überleiten von Jodwasserstoff (ARO., *A.* **194**, 162, 163). Prismen (aus Äther). Monoklin(?) (FRIEDLÄNDER, *A.* **194**, 163). F: 69°; die Lösungen in Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff bräunen sich beim Erwärmen und scheiden bei längerem Erhitzen Zinntetrajodid ab (ARO.).

Diphenylzinndiäthylat $C_{16}H_{20}O_2Sn = (C_6H_5)_2Sn(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Digerieren einer äther. Lösung des Diphenylzinndichlorids mit Natriumäthylat oder beim Eintragen von Natrium in eine Lösung des Diphenylzinndichlorids in absol. Alkohol (ARONHEIM, *A.* **194**, 168). — Krystalle (beim Verdunsten der alkoh. Lösung über Schwefelsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 124°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich mit Wasser ungemein leicht unter Abscheidung von Diphenylzinnoxyd.

XXX. C-Blei-Verbindungen.

1. Verbindungen, die vom Typus $R \cdot PbH_3$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Tetraphenylplumban, Bleitetraphenyl, Tetraphenylblei $C_{24}H_{20}Pb = (C_6H_5)_4Pb$. *B.* Man kocht 500 g Brombenzol mit 500 g fein gepulverter Bleinatriumlegierung (mit 8% Na) und 20 ccm Essigester 60 Stunden am Rückflußkühler; man gießt die Lösung ab, zieht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus und destilliert von den vereinigten Lösungen das Benzol und noch vorhandenes Brombenzol im Vakuum ab (Polis, *B.* **20**, 717); das hierbei als Rückstand verbleibende Gemisch von Tetraphenylblei und Diphenyl behandelt man mit Alkohol, in welchem letzteres leicht löslich ist (Werner, Pfeiffer, *Z. a. Ch.* **17**, 100). Aus Phenylmagnesiumbromid und Bleichlorid in Äther beim 6-stündigen Erhitzen auf dem Wasserbade oder bei 1—2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur; man zersetzt mit Wasser und säuert mit verd. Salzsäure an (Pfeiffer, Truskier, *B.* **37**, 1126). Man versetzt eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther mit in Benzol aufgeschlämmtem Bleichlorid und schüttelt mehrere Stunden; man filtriert ab, wäscht den Rückstand mit Benzol und engt das Filtrat ein, wäscht mit Wasser und dunstet die darauf wieder getrocknete und filtrierte benzolische Lösung zur Krystallisation ein; das hierbei erhaltene Krystallgemisch von Tetraphenylblei und Diphenyl behandelt man zur Entfernung des letzteren mit Ligroin oder Gasolin (Hofmann, Wölfl, *B.* **40**, 2428). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Tetragonal (Arzruni, *B.* **20**, 3331). F: 224—225° (Po., *B.* **20**, 718), 229° (H., W.). D^{20}: 1,5298 (Po., *B.* **20**, 719). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (Po., *B.* **20**, 719); löslich in Diäthylsulfid und Dipropylamin (Werner, Pfeiffer). — Zersetzt sich unter Bräunung von 270° an; bei 300° wird Blei abgeschieden (Po., *B.* **20**, 719). Tetraphenylblei gibt in Schwefelkohlenstoff mit Chlor Diphenylbleidichlorid $(C_6H_5)_2PbCl_2$ (S. 918), in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit Brom Diphenylbleidibromid (S. 918) (Po., *B.* **20**, 3332), in Chloroform mit Jod Diphenylbleidijodid (S. 918) (Po., *B.* **20**, 721). Beim Erhitzen von Tetraphenylblei mit konz. Salzsäure auf 230° entsteht Chlorbenzol neben Bleichlorid (Po., *B.* **20**, 719). Einw. von trocknem Chlorwasserstoff auf eine Lösung von Tetraphenylblei in absol. Chloroform: Werner, Pfeiffer. Beim allmählichen Eintragen in kalte konzentrierte Salpetersäure wird Tetraphenylblei unter Schwärzung zersetzt; beim Eintragen in siedende Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Diphenylbleidinitrat (S. 918) neben Nitrobenzol (Po., *B.* **20**, 720). Tetraphenylblei liefert beim Kochen mit konz. Ameisensäure oder Eisessig das Diphenylbleidiformiat (S. 918) bezw. Diphenylbleidiacetat (S. 918) (Po., *B.* **20**, 3333, 3334).

2. Tetra-p-tolyl-plumban, Blei-tetra-p-tolyl, Tetra-p-tolyl-blei $C_{28}H_{28}Pb = (CH_3 \cdot C_6H_4)_4Pb$. *B.* Man kocht 120 g 4-Brom-toluol mit 300 g Bleinatriumlegierung (mit 8% Na), 40 g Toluol und 4 ccm Essigester 50 Stunden am Rückflußkühler, gießt die Flüssigkeit ab, zieht den Rückstand mit heißem Benzol aus und destilliert von den vereinigten Benzollösungen das Lösungsmittel im Vakuum ab; den Destillationsrückstand krystallisiert man aus heißem Benzol um, entfernt die Krystalle von gleichzeitig gebildetem p.p-Ditolyl durch Auslesen und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Alkohol um (Polis, *B.* **20**, 721). — Nadeln (aus Alkohol). F: 239—240°; D^{20}: 1,4329 (P., *B.* **20**, 722). In Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leichter löslich als Tetraphenylblei (P., *B.* **20**, 722). — Zersetzt sich bei 254° unter Bräunung (P., *B.* **20**, 722). Tetra-p-tolyl-blei gibt in Chloroform mit Chlor Di-p-tolyl-bleidichlorid $(C_7H_7)_2PbCl_2$ (S. 918), in Schwefelkohlenstoff mit Brom Di-p-tolylbleidibromid (S. 919), in Schwefelkohlenstoff mit Jod Di-p-tolyl-bleidijodid (S. 919) (P., *B.* **21**, 3425). Tetra-p-tolyl-blei wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° unter Bildung

von gechlortem Toluol und Bleichlorid zersetzt (P., *B.* **21**, 3424). Kalte konzentrierte Salpetersäure bewirkt Zersetzung; beim allmählichen Eintragen von Tetra-p-tolyl-blei in siedende Salpetersäure (D: 1,4) erhält man Di-p-tolyl-bleidinitrat $(C_7H_7)_2Pb(O\cdot NO_2)_2$ (S. 919) (P., *B.* **21**, 3425, 3426). Ameisensäure sowie Essigsäure liefern mit Tetra-p-tolyl-blei das Di-p-tolyl-bleidiformiat (S. 919) bezw. das entsprechende Diacetat (S. 919) (P., *B.* **21**, 3427).

2. Verbindungen, die vom Typus $R\cdot PbH(OH)_2$ bezw. $R\cdot PbHO$ ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $C_6H_8O_2Pb = C_6H_5\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $C_6H_5\cdot PbHO$.

Diphenylbleioxyd $C_{12}H_{10}OPb = (C_6H_5)_2PbO$ und Salze der Typen $(C_6H_5)_2Pb(OH)\cdot Ac$ und $(C_6H_5)_2PbAc_2$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer wäßr. Lösung von Diphenylbleidinitrat (s. u.) in siedende Natronlauge (POLIS, *B.* **20**, 3332). — Weißes, unschmelzbares Pulver. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sowie in Alkalilaugen; löslich in Säuren. — Dichlorid $(C_6H_5)_2PbCl_2$. *B.* Beim Leiten von trocknem Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Tetraphenylblei in Schwefelkohlenstoff (P., *B.* **20**, 3332). Aus Diphenylbleidinitrat (s. u.) und Kaliumchlorid (P.). Weißes Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Dibromid $(C_6H_5)_2PbBr_2$. *B.* Durch Eintropfen einer Lösung von Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in eine ebensolche von Tetraphenylblei (P., *B.* **20**, 3332). Aus Diphenylbleidinitrat und Kaliumbromid (P., *B.* **20**, 721). Weißes Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen; leichter löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform als das entsprechende Dijodid (P., *B.* **20**, 721). — Dijodid $(C_6H_5)_2PbI_2$. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Tetraphenylblei in Chloroform mit einer Lösung von Jod in Chloroform (P., *B.* **20**, 721). Aus dem Diphenylbleidinitrat mit Kaliumjodid (P.). Goldgelbe Blättchen. F: 101—103°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. — Sulfid $(C_6H_5)_2PbS$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Diphenylbleidiacetat (s. u.) in essigsäurehaltigem Wasser mit Schwefelwasserstoffwasser (P., *B.* **20**, 3335). Hellgelbe Prismen (aus Alkohol-Benzol-Gemisch). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich unter Bräunung zwischen 80—90°; beim Erhitzen auf höhere Temperatur destilliert ein Öl über, das Diphenyl enthält; der Rückstand ist Bleisulfid. — Chromat $(C_6H_5)_2PbCrO_4$. *B.* Aus Diphenylbleidinitrat und Kaliumdichromat (P., *B.* **20**, 3335). Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Basisches Nitrat $(C_6H_5)_2Pb(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Durch Fällen einer Lösung des Dinitrats (s. u.) mit Ammoniak (P., *B.* **20**, 720). Weißes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Dinitrat $(C_6H_5)_2Pb(O\cdot NO_2)_2 + 2H_2O$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von Tetraphenylblei in kochende Salpetersäure (D: 1,4) (P., *B.* **20**, 720). Farblose Blättchen (aus mit Salpetersäure angesäuertem Wasser). Verpufft beim Erhitzen vor dem Schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Phosphat $[(C_6H_5)_2Pb]_3(PO_4)_2$. *B.* Aus dem Dinitrat und Natriumphosphat (P., *B.* **20**, 3335). Flockiger Niederschlag. Unschmelzbar und unlöslich. — Diformiat $(C_6H_5)_2Pb(O\cdot CHO)_2 + H_2O$. *B.* Beim Kochen von Tetraphenylblei mit konz. Ameisensäure (P., *B.* **20**, 3334). Nadeln (aus ameisensäurehaltigem Wasser). Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. — Basisches Cyanid $(C_6H_5)_2Pb(OH)\cdot CN$. *B.* Man fällt eine wäßr. Lösung des Dinitrats mit Kaliumcyanid (P., *B.* **20**, 3334). Weißes Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Diacetat $(C_6H_5)_2Pb(O\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Durch längeres Kochen von Tetraphenylblei mit Eisessig (P., *B.* **20**, 3333). Prismen. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 195°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Diphenylbleidichlorid und Essigsäure. — Basisches Carbonat $[(C_6H_5)_2Pb(OH)]_2CO_3$. *B.* Durch Fällen löslicher Salze des Diphenylbleioxyds mit Natriumcarbonat (P., *B.* **20**, 3335). Weißes Pulver. Unschmelzbar und unlöslich. — Dirhodanid $(C_6H_5)_2Pb(CNS)_2$. *B.* Durch Fällen der Lösung des Diacetats mit Ammoniumrhodanid (P., *B.* **20**, 3334). Weißes Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich.

2. Verbindung $C_7H_{10}O_2Pb = CH_3\cdot C_6H_4\cdot PbH(OH)_2$ bezw. Anhydroform $CH_3\cdot C_6H_4\cdot PbHO$.

Di-p-tolyl-bleioxyd $C_{14}H_{14}OPb = (CH_3\cdot C_6H_4)_2PbO$. Nur in Form von Salzen der Typen $(CH_3\cdot C_6H_4)_2Pb(OH)\cdot Ac$ und $(CH_3\cdot C_6H_4)_2PbAc_2$ bekannt. — Dichlorid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2PbCl_2$. *B.* Beim Überleiten vom trocknem Chlor über eine Lösung von Tetra-p-tolyl-blei

in Schwefelkohlenstoff (POLIS, *B.* **21**, 3425). Weißes Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Dibromid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2PbBr_2$. *B.* Aus Tetra-p-tolyl-blei und Brom, beide gelöst in Schwefelkohlenstoff (P., *B.* **21**, 3425). Weißer Niederschlag. — Dijodid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2PbI_2$. *B.* Aus Tetra-p-tolyl-blei und Jod, beide gelöst in Schwefelkohlenstoff (P., *B.* **21**, 3426) oder aus Di-p-tolyl-bleidinitrat und Kaliumjodid (P., *B.* **21**, 3426). Gelbes Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff leichter löslich als das Dichlorid und Dibromid. — Sulfid $(CH_3\cdot C_6H_4)_2PbS$. *B.* Durch Fällen einer Lösung des Di-p-tolyl-bleidiacetats mit Schwefelwasserstoffwasser (P., *B.* **21**, 3428). Gelbliche Blättchen (aus Alkohol-Benzol-Gemisch). Zersetzt sich im Licht. Beginnt bei 90° sich zu bräunen und ist bei 98° geschmolzen und schwarz; unter den Zersetzungsprodukten ist p.p-Ditolyl. Schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Chromat $(CH_3\cdot C_6H_4)_2PbCrO_4$. *B.* Durch Fällen einer Lösung des Diacetats (s. u.) mit Kaliumdichromat (P., *B.* **21**, 3428). Gelbes Pulver. — Basisches Nitrat $(CH_3\cdot C_6H_4)_2Pb(OH)\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Di-p-tolyl-bleidinitrat beim Kochen mit Wasser oder besser durch Fällen der wäßr. Lösung mit Ammoniak (P., *B.* **21**, 3427). Weißes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Dinitrat $(CH_3\cdot C_6H_4)_2Pb(O\cdot NO_2)_2 + 3H_2O$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von Tetra-p-tolyl-blei in siedende Salpetersäure (D: 1,4) (P., *B.* **21**, 3426). Nädelchen. Verpufft vor dem Schmelzen. Schwer löslich in salpetersäurehaltigem Wasser und in Alkohol. — Diformiat $(CH_3\cdot C_6H_4)_2Pb(O\cdot CHO)_2$. *B.* Beim Eintragen von Tetra-p-tolyl-blei in siedende Ameisensäure (P., *B.* **21**, 3427). Nadeln. Zersetzt sich bei 233°, ohne zu schmelzen. — Diacetat $(CH_3\cdot C_6H_4)_2Pb(O\cdot CO\cdot CH_3)_2 + 2H_2O$. *B.* Analog der des Diformiats. Nädelchen (aus essigsäurehaltigem Wasser). Das entwässerte Salz schmilzt bei 183,5° (P., *B.* **21**, 3427).

XXXI. C-Bor-Verbindungen.

I. Verbindungen, die vom Typus R·BH·OH ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

1. Verbindung $C_6H_7OB = C_6H_5 \cdot BH \cdot OH$.

Diphenylborhydroxyd („Diphenylborsäure") $C_{12}H_{11}OB = (C_6H_5)_2B \cdot OH$. Vgl. dazu: MICHAELIS, BEHRENS, *B.* **27**, 246; MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 37, 38 Anm.

Diphenylborchlorid $C_{12}H_{10}ClB = (C_6H_5)_2BCl$. *B.* Bei 1-tägigem Erhitzen von 8 g Phenylbordichlorid $C_6H_5 \cdot BCl_2$ mit 18 g Diphenylquecksilber (S. 946) im geschlossenen Rohr auf 300—320°; man extrahiert das Produkt mit Petroläther und fraktioniert die Lösung (M., B., *B.* **27**, 246). — Dickes Öl. Kp: 270—271°.

Diphenylborbromid $C_{12}H_{10}BrB = (C_6H_5)_2BBr$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Bortribromid auf 1 Mol.-Gew. Diphenylquecksilber in Benzol, neben dem als Hauptprodukt entstehenden Phenylbordibromid (S. 921) (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 30). — Farblose an der Luft sich schnell rötlich färbende Krystallmasse. F: 24—25°. Kp_8: 150—160°.

2. Verbindung $C_7H_9OB = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot BH \cdot OH$.

Bis-[di-p-tolyl-bor]-oxyd („[Di-p-tolyl-borsäure]-anhydrid") $C_{28}H_{28}OB_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2B \cdot O \cdot B(C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Di-p-tolylborbromid (erhalten bei der Einw. äquimolekularer Mengen Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) und Bortribromid in Benzol) in Wasser unter Kühlung (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 38). — Weißes Pulver (im Schwefelsäure-Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet). F: 78°. Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Schmilzt in heißem Wasser zu einem farblosen eigentümlich riechenden Öl.

2. Verbindungen R·B(OH)₂ bezw. R·BO.

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-7} \cdot B(OH)_2$.

1. Phenylbordihydroxyd („Phenylborsäure") $C_6H_7O_2B = C_6H_5 \cdot B(OH)_2$. *B.* Man tröpfelt Phenylbordichlorid (S. 921) in Wasser und löst den entstandenen Niederschlag durch Erwärmen der Flüssigkeit wieder auf; beim Erkalten krystallisiert das Phenylbordihydroxyd aus (MICHAELIS, BECKER, *B.* **15**, 181). Man bringt äther. Lösungen äquimolekularer Mengen von Borsäuretrimethylester (Bd. I, S. 287) und Phenylmagnesiumbromid (S. 929) zusammen, erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad und zersetzt das Reaktionsprodukt mit schwefelsäurehaltigem Wasser (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3091). Läßt sich ähnlich aus anderen Borsäuretrialkylestern gewinnen (K., ME.). — Büschelförmig vereinigte Nadeln (aus Wasser). F: 216° (MICHAELIS, *B.* **27**, 245; K., ME.). Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig (MI., B.). Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Phenylboroxyd (S. 921) (MI., B.). Wandelt sich bei längerem Stehen im Exsiccator in Phenylboroxyd um (MI., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; löslich in Alkohol und Äther (MI., B.). — Rötet Lackmuspapier schwach (MI., B.). Eine mit Ammoniak neutralisierte Lösung von Phenylbordihydroxyd reduziert in der Wärme Silbernitratlösung unter Spiegelbildung (MI., B.). Phenylbordihydroxyd liefert

selbst in sehr verd. Lösung mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag von Phenylquecksilberchlorid (S. 953) (Mi., B.). Wirkt stark antiseptisch (Mi., B.). — Salze: Mi., B. $Na_2C_6H_5O_2B$. Große quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser — $AgC_6H_6O_2B$. Gelber Niederschlag. Sehr lichtempfindlich; zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Benzol und Borsäure. — $Ca(C_6H_6O_2B)_2$. Krystalle.

Phenylboroxyd $C_6H_5OB = C_6H_5\cdot BO$. *B.* Bei der Destillation von Phenylbordihydroxyd (S. 920) oder bei der Darstellung von Phenylbordichlorid (s. u.) durch Einw. von Luftfeuchtigkeit (Michaelis, Becker, *B.* **15**, 184). — Krystallmasse. F: 190°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser; wandelt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Phenylbordihydroxyd um und geht dann in Lösung.

Phenylbordiäthylat („Phenylborsäurediäthylester") $C_{10}H_{15}O_2B = C_6H_5\cdot B(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von Phenylbordichlorid (s. u.) in überschüssigen absoluten Alkohol (M., B., *B.* **15**, 184). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp: 176°. Wird durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylbordihydroxyd (S. 920) umgewandelt.

Phenylbordiisobutylat („Phenylborsäurediisobutylester") $C_{14}H_{23}O_2B = C_6H_5\cdot B[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus dem Triisobutylester der Borsäure (Bd. I, S. 377) und Phenylmagnesiumbromid (S. 929) in Äther durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade (Khotinsky, Melamed, *B.* **42**, 3092). — Flüssigkeit. Kp_{30-35}: 180—187°. — Wird auf dem Wasserbade durch Wasser verseift unter Bildung von Phenylbordihydroxyd (S. 920).

Phenylbordichlorid $C_6H_5Cl_2B = C_6H_5\cdot BCl_2$. *B.* Aus Diphenylquecksilber (S. 946) und Bortrichlorid im geschlossenen Rohr bei 180—200° (Michaelis, Becker, *B.* **13**, 59). — *Darst.* Man erhitzt je 20 g Diphenylquecksilber mit 20 g Bortrichlorid im geschlossenen Rohr auf 180—200°, gießt vom gebildeten Phenylquecksilberchlorid (S. 953) ab und zieht den Rückstand mit Benzol aus; die abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Destillation erst etwas Bortrichlorid, dann reines Phenylbordichlorid und zuletzt etwas Phenylboroxyd (s. o.) (M., B., *B.* **15**, 180). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann gegen 0°; Kp: 175°; raucht an der Luft; zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Bildung von Phenylbordihydroxyd (S. 920) (M., B., *B.* **13**, 59, 61; **15**, 180, 181). Absorbiert bei —18° etwa zwei Atome Chlor; die entstandene Verbindung $C_6H_5\cdot BCl_4$(?) zersetzt sich aber sehr leicht in BCl_3 und Chlorbenzol einerseits und in Phenylbordichlorid und freies Chlor andererseits (M., B., *B.* **13**, 60).

Phenylbordibromid $C_6H_5Br_2B = C_6H_5\cdot BBr_2$. *B.* Aus Diphenylquecksilber (S. 946) und Bortribromid in Benzol bei Wasserbadwärme (Michaelis, Richter, *A.* **315**, 29). — Farblose, stechend riechende und an der Luft stark rauchende, tafelförmige Krystalle. F: 32° bis 34°. Kp_{20}: 99—101°. Gibt beim Zersetzen mit Wasser Phenylbordihydroxyd (S. 920).

2. Verbindungen $C_7H_9O_2B = C_7H_7\cdot B(OH)_2$.

1. ***o-Tolylbordihydroxyd*** („o-Tolylborsäure") $C_7H_9O_2B = CH_3\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von o-Tolylbordichlorid (s. u.) in Wasser (Michaelis, Behrens, *B.* **27**, 248). — Nädelchen (aus Wasser). Geht beim Erhitzen sowie beim Stehen über konz. Schwefelsäure in o-Tolylboroxyd (s. u.) über. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Petroläther, leicht in Alkohol und Äther. Mercurichlorid erzeugt o-Tolylquecksilberchlorid (S. 955).

o-Tolylboroxyd $C_7H_7OB = CH_3\cdot C_6H_4\cdot BO$. *B.* Beim Trocknen von o-Tolylbordihydroxyd (s. o.) über Schwefelsäure (M., B., *B.* **27**, 248). — Krystallpulver. F: 160—161°. Geht beim Kochen mit Wasser in o-Tolylbordihydroxyd über.

o-Tolylbordichlorid $C_7H_7Cl_2B = CH_3\cdot C_6H_4\cdot BCl_2$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Di-o-tolyl-quecksilber (S. 947) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. BCl_3 im geschlossenen Rohr auf 150—180° (M., B., *B.* **27**, 247). — F: 6°. Kp: 193°. Wasser erzeugt o-Tolylbordihydroxyd (s. o.).

2. ***m-Tolylbordihydroxyd*** („m-Tolylborsäure") $C_7H_9O_2B = CH_3\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$. *B.* Man verseift das aus Borsäuretriisobutylester (Bd. I, S. 377) mit m-Tolylmagnesiumjodid in Äther entstandene m-Tolylbordiisobutylat (s. u.) durch Erwärmen mit Wasser (Khotinsky, Melamed, *B.* **42**, 3093). — Krystalle. F: 137—140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem, leicht in Alkohol, Äther. — Scheidet aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung beim Erwärmen metallisches Silber ab. Gibt mit einer konz. Mercurichloridlösung m-Tolylquecksilberchlorid (S. 955). — Ammoniumsalz. Krystalle, die schon an der Luft Ammoniak verlieren.

m-Tolylbordiisobutylat („m-Tolylborsäurediisobutylester") $C_{15}H_{25}O_2B = CH_3\cdot C_6H_4\cdot B[O\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus m-Tolylmagnesiumjodid (S. 938) und dem Borsäuretriisobutylester (Bd. I, S. 377) in Äther (Khotinsky, Melamed, *B.* **42**, 3093). — Kp_{66}: 195° bis 207°.

3. ***p-Tolylbordihydroxyd*** („p-Tolylborsäure") $C_7H_9O_2B = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$. *B.* Aus p-Tolylbordichlorid (s. u.) und Wasser (MICHAELIS, BECKER, *B.* **15**, 185). — Nadeln. F: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. — Gibt mit Mercurichlorid p-Tolylquecksilberchlorid (S. 956).

p-Tolylboroxyd $C_7H_7OB = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot BO$. *B.* Aus p-Tolylbordihydroxyd (s. o.) durch H_2O-Abgabe im Exsiccator (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 31). — Verwitterte Krystalle. F: 257—258°. — Geht beim Lösen in heißem Wasser wieder in p-Tolylbordihydroxyd über.

p-Tolylbordichlorid $C_7H_7Cl_2B = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot BCl_2$. *B.* Aus Bortrichlorid und Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) im geschlossenen Rohr bei 300—320° (MICHAELIS, BECKER, *B.* **15**, 185). — Krystallmasse. F: 27°. Wird von Wasser heftig zerlegt unter Bildung von p-Tolylbordihydroxyd (s. o.).

p-Tolylbordibromid $C_7H_7Br_2B = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot BBr_2$. *B.* Aus Bortribromid und Di-p-tolyl-quecksilber (S. 947) in Benzol (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 31). — Weiße, an der Luft sehr stark rauchende Krystallmasse. F: 44—45°. Kp_{25}: etwa 145°. — Liefert beim Zersetzen mit Wasser p-Tolylbordihydroxyd (s. o.).

4. ***Benzylbordihydroxyd*** („Benzylborsäure") $C_7H_9O_2B = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot B(OH)_2$. *B.* Man verseift das aus Borsäuretriisobutylester (Bd. I, S. 377) und Benzylmagnesiumchlorid (S. 939) in Äther dargestellte Benzylbordiisobutylat (s. u.) mit heißem Wasser (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3094). — Krystalle. F: 161°. — Scheidet aus Silbernitrat in wäßr. Lösung (auch ohne Zusatz von Ammoniak) metallisches Silber ab. Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung entsteht ein sehr unbeständiges Ammoniumsalz, das an der Luft Ammoniak abgibt. Gibt mit Mercurichlorid Benzylquecksilberchlorid (S. 956). — $Na_2C_7H_7O_2B$. Weiße, pulverige Masse (aus Wasser + Alkohol). Unlöslich in Alkohol und Äther.

Benzylbordiisobutylat („Benzylborsäurediisobutylester") $C_{15}H_{25}O_2B = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot B[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Borsäuretriisobutylester (Bd. I, S. 377) und Benzylmagnesiumchlorid (S. 939) in Äther (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3094). — Flüssigkeit. Kp_{36}: 189—196°.

3. Verbindungen $C_8H_{11}O_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot B(OH)_2$.

1. ***[3.4-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd*** $C_8H_{11}O_2B$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [3.4-Dimethyl-phenyl]-bordichlorid (s. u.) mit Wasser (MICHAELIS, THEVÉNOT, *A.* **315**, 25). — Nadeln (aus Wasser). F: 190,5°.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / $B(OH)_2$

[3.4-Dimethyl-phenyl]-boroxyd $C_8H_9OB = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BO$. *B.* Bei 48-stdg. Stehen von [3.4-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd (s. o.) im Exsiccator (M., TH., *A.* **315**, 25). — F: 226°.

[3.4-Dimethyl-phenyl]-bordichlorid $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BCl_2$. *B.* Aus Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) und Bortrichlorid beim Erhitzen (M., TH., *A.* **315**, 24). — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse und schmilzt dann bei etwa 0°. Kp: 212°.

2. ***[2.4-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd*** $C_8H_{11}O_2B$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [2.4-Dimethyl-phenyl]-boroxyd (s. u.) mit Wasser (M., TH., *A.* **315**, 22). — Krystalle (aus Wasser). — Geht beim Liegen an der Luft oder im Exsiccator wieder in [2.4-Dimethyl-phenyl]-boroxyd über. — $AgC_8H_{10}O_2B$. Hellgelber Niederschlag.

CH_3 / $\cdot CH_3$ / $B(OH)_2$

[2.4-Dimethyl-phenyl]-boroxyd $C_8H_9OB = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BO$. *B.* Beim vorsichtigen Eintropfen von [2.4-Dimethyl-phenyl]-bordichlorid (s. u.) in Wasser (M., TH., *A.* **315**, 21). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 202°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Äther, Alkohol und Benzol. — Geht beim Erhitzen mit Wasser in [2.4-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd (s. o.) über.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-bordiäthylat $C_{12}H_{19}O_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot B(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Eintropfen von [2.4-Dimethyl-phenyl]-bordichlorid (s. u.) in einen großen Überschuß von absol. Alkohol (M., TH., *A.* **315**, 22). — Etwas stechend riechende Flüssigkeit. Kp: 160°. — Wird durch Wasser leicht unter Bildung von [2.4-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd (s. o.) zersetzt.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-bordichlorid $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BCl_2$. *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) mit überschüssigem Bortrichlorid im geschlossenen Rohr auf 200° (M., TH., *A.* **315**, 20). — Farblose, an der Luft sehr stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 218°.

[2.4-Dimethyl-phenyl]-bordibromid $C_8H_9Br_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BBr_2$. *B.* Aus Bortribromid in Benzol und Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) beim Erhitzen unter Rückfluß (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 32). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{15}: 125°. D^{15}: 1,57. — Beim Zersetzen mit Wasser entsteht [2.4-Dimethyl-phenyl]-boroxyd (s. o.).

3. ***[2.5-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd*** $C_8H_{11}O_2B$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [2.5-Dimethyl-phenyl]-bordichlorid (s. u.) und Wasser (MICHAELIS, THEVÉNOT, *A.* **315**, 24). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 186°. — Geht im Exsiccator sehr langsam in [2.5-Dimethyl-phenyl]-boroxyd (s. u.) über.

[2.5-Dimethyl-phenyl]-boroxyd $C_8H_9OB = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BO$. *B.* Bei längerem Aufbewahren von [2.5-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd (s. o.) im Exsiccator (M., TH., *A.* **315**, 24). — F: 176°. — Wasser erzeugt [2.5-Dimethyl-phenyl]-bordihydroxyd.

[2.5-Dimethyl-phenyl]-bordichlorid $C_8H_9Cl_2B = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot BCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) mit Borchlorid im geschlossenen Rohr auf 180° (M., TH., *A.* **315**, 23). — Wasserhelle, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Kp: 205°.

4. **[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-bordihydroxyd** $C_9H_{13}O_2B$, s. nebenstehende Formel.

[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-boroxyd $C_9H_{11}OB = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot BO$. *B.* Aus [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-bordibromid (s. u.) durch Zersetzung mit Wasser (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 32). — Weiße Nadeln (aus Äther). F: 211°. Fast unlöslich in kaltem und heißem Wasser, leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol.

[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-bordibromid $C_9H_{11}Br_2B = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot BBr_2$. *B.* Aus Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) und Bortribromid (M., R., *A.* **315**, 32). — Flüssigkeit. Kp_{16}: 170—190° (teilweise Zersetzung).

2. Verbindungen $C_nH_{2n-13} \cdot B(OH)_2$.

Verbindungen $C_{10}H_9O_2B = C_{10}H_7 \cdot B(OH)_2$.

1. ***α-Naphthylbordihydroxyd*** („α-Naphthylborsäure") $C_{10}H_9O_2B = C_{10}H_7 \cdot B(OH)_2$. *B.* Beim Übergießen von α-Naphthylbordichlorid (s. u.) mit Wasser (MICHAELIS, BEHRENS, *B.* **27**, 249). — Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 242° und schmilzt bei 259°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, schwer in Petroläther und kaltem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Naphthalin und Borsäure. Geht im Exsiccator über Schwefelsäure in α-Naphthylboroxyd (s. u.) über. — $Ag_2C_{10}H_7O_2B$. Gelblicher flockiger Niederschlag. Unbeständig.

α-Naphthylboroxyd $C_{10}H_7OB = C_{10}H_7 \cdot BO$. *B.* Beim Stehen von α-Naphthylbordihydroxyd (s. o.) im Exsiccator über konz. Schwefelsäure (M., B., *B.* **27**, 250). — Krystallpulver. Schwer löslich in Äther und Petroläther, leichter in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Wasser α-Naphthylbordihydroxyd.

α-Naphthylbordichlorid $C_{10}H_7Cl_2B = C_{10}H_7 \cdot BCl_2$. *B.* Bei 11-stdg. Erhitzen auf 120° bis 150° von 15 g Di-α-naphthyl-quecksilber (S. 949) mit Bortrichlorid (M., B., *B.* **27**, 249). — Öl. Kp_{25}: ca. 164°. — Wasser erzeugt α-Naphthylbordihydroxyd (s. o.).

2. ***β-Naphthylbordihydroxyd*** („β-Naphthylborsäure") $C_{10}H_9O_2B = C_{10}H_7 \cdot B(OH)_2$. *B.* Man erhitzt Di-β-naphthyl-quecksilber (S. 949) mit Bortrichlorid auf 150° und behandelt das entstandene rohe β-Naphthylbordichlorid mit Wasser (M., B., *B.* **27**, 252). — Kann in zwei Formen erhalten werden: aus Wasser krystallisieren breite, bei 248° schmelzende Blätter; löst man in wenig Alkohol und gießt die alkoh. Lösung in Wasser, so scheiden sich Nädelchen aus, die bei 266° schmelzen; diese gehen beim Umkrystallisieren aus Wasser wieder in die ersterwähnte Form über. — β-Naphthylbordihydroxyd wird beim Kochen mit Alkalien in Naphthalin und Borsäure gespalten. — $Ag_2C_{10}H_7O_2B$. Gelblich, amorph. — $Ba(C_{10}H_8O_2B)_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

β-Naphthylboroxyd $C_{10}H_7OB = C_{10}H_7 \cdot BO$. *B.* Man läßt β-Naphthylbordihydroxyd (s. o.) im Exsiccator über Schwefelsäure stehen (M., B., *B.* **27**, 254). Aus β-Naphthylbordichlorid und trocknem Natriumäthylat in absol. Äther (M., B.). — Nadeln. F: 266°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Petroläther.

β-Naphthylbordimethylat („β-Naphthylborsäuredimethylester") $C_{12}H_{13}O_2B = C_{10}H_7 \cdot B(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus β-Naphthylbordichlorid und Natriummethylat in absol. Äther (M., B., *B.* **27**, 253). — Dickes Öl. Kp_{50}: 160—180°. Bräunt sich am Licht.

β-Naphthylbordichlorid $C_{10}H_7Cl_2B = C_{10}H_7 \cdot BCl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Di-β-naphthyl-quecksilber (S. 949) mit Bortrichlorid auf 150° (M., B., *B.* **27**, 252). — Farblose Nadeln. F: 116°. Leicht löslich in trocknem Benzol, Äther, Petroläther. Im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Raucht an feuchter Luft.

B. Derivate einer Oxy-Verbindung.

[2-Methoxy-phenyl]-bordihydroxyd $C_7H_9O_3B = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$. *B.* Das (nicht rein erhaltene) [2-Methoxy-phenyl]-bordichlorid entsteht aus Bortrichlorid und Bis-[2-methoxy-phenyl]-quecksilber (S. 949) bei Zimmertemperatur; man zersetzt das Chlorid mit Wasser (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 258). — Blättchen (aus Wasser). F: 165°.

[2-Äthoxy-phenyl]-bordihydroxyd $C_8H_{11}O_3B = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$. *B.* Man zersetzt das aus Bortrichlorid und Bis-[2-äthoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) erhaltene (nicht näher beschriebene) [2-Äthoxy-phenyl]-bordichlorid mit Wasser (M., G., *B.* **27**, 262). — Nädelchen (aus Wasser). F: 171°.

[4-Methoxy-phenyl]-bordihydroxyd $C_7H_9O_3B = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$. *B.* Beim Übergießen von [4-Methoxy-phenyl]-bordichlorid (s. u.) mit Wasser (MICHAELIS, RABINERSON, *B.* **27**, 255). — Tafeln (aus Wasser). F: 201—203°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, heißem Wasser und Benzol. Quecksilberchlorid erzeugt [4-Methoxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 962) und Borsäure.

[4-Methoxy-phenyl]-bordichlorid $C_7H_7OCl_2B = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot BCl_2$. *B.* Bei 6-stdg. Stehen von Bis-[4-methoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Bortrichlorid bei mittlerer Temperatur unter häufigem Schütteln (M., R., *B.* **27**, 255). — Stark an der Luft rauchende Krystallmasse. F: 30°. Kp_{170}: 182°. Wasser erzeugt [4-Methoxy-phenyl]-bordihydroxyd (s. o.).

[4-Äthoxy-phenyl]-bordihydroxyd $C_8H_{11}O_3B = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phenyl]-bordichlorid (s. u.) und Wasser (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 260). — Prismen (aus Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 159°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, heißem Wasser und Benzol. — Mit Quecksilberchlorid entsteht [4-Äthoxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 962).

[4-Äthoxy-phenyl]-bordichlorid $C_8H_9OCl_2B = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot BCl_2$. *B.* Bei 6—7-stdg. Einw. von Bortrichlorid auf Bis-[4-äthoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) bei gewöhnlicher Temperatur (M., G., *B.* **27**, 260). — Krystallmasse. F: 2°. Kp_{400}: 220°. — Wasser erzeugt [4-Äthoxy-phenyl]-bordihydroxyd (s. o.).

C. Derivat einer Carbonsäure.

[4-Carboxy-phenyl]-bordihydroxyd („p-Borbenzoesäure") $C_7H_7O_4B = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation von p-Tolylbordihydroxyd (S. 922) in alkal. Lösung mit Kaliumpermanganat (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 33). — Weiße, stark lichtbrechende Nadeln (aus heißem Wasser). F: 225°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, Äther und Benzol. — Gibt beim Erhitzen kein Anhydrid, zerfällt aber bei raschem Erhitzen in Benzoesäure und Metaborsäure (bezw. B_2O_3 und Wasser). Mit Quecksilberchlorid entsteht in heißer wäßriger Lösung 4-Chlormercuri-benzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl$ (S. 969). — In den Salzen ist gleichzeitig der Wasserstoff des Carboxyls und ein Wasserstoffatom des Borsäurerestes ersetzt. — Silbersalz. Weißer, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag, der sich beim Erhitzen mit Wasser in Silberoxyd, Borsäure und Benzoesäure zersetzt. — $BaC_7H_5O_4B + H_2O$. Weißer, pulveriger Niederschlag. In kaltem Wasser viel leichter löslich als in heißem Wasser. — $Pb_3(C_7H_6O_5B)_2 = Pb[O_2C\cdot C_6H_4\cdot B(O\cdot Pb\cdot OH)OH]_2$. Weißer, pulveriger Niederschlag.

XXXII. C-Thallium-Verbindung.

Diphenylthalliumbromid $C_{12}H_{10}BrTl = (C_6H_5)_2TlBr$. *B.* Aus Phenylmagnesiumbromid und Thalliumtrichlorid in äther. Lösung (R. J. MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2060). — Nädelchen (aus Pyridin oder alkoh. Ammoniak). Zersetzt sich oberhalb 270°. Fast unlöslich in wäßr. Ammoniak und Kalilauge.

XXXIII. C-Magnesium-Verbindungen.

Literatur: J. SCHMIDT, Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen (AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. X [Stuttgart 1906], S. 67; Bd. XIII [Stuttgart 1908], S. 357; W. TSCHELINZEW, Individuelle magnesium-organische Verbindungen und ihre Umwandlung in Oxonium- und Ammonium-Komplexe [Moskau 1908]; GRIGNARD, *Bl.* [4] **13** [1913], I—XXXVII; **39** [1926], 1285; W. SCHLENK in J. HOUBEN, Die Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IV [Leipzig 1924], S. 720; C. COURTOT, Le Magnesium en chimie organique [Paris 1926]; R. RUNGE, Organomagnesiumverbindungen [Stuttgart 1932].

1. Verbindung, die vom Typus R·MgH ableitbar ist.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I. S. 10—11, § 12a.)

Diphenylmagnesium, Magnesiumdiphenyl $C_{12}H_{10}Mg = C_6H_5 \cdot Mg \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylquecksilber (S. 946) mit Magnesium im geschlossenen Rohr auf 200° bis 210° (FLECK, *A.* **276,** 138) oder zweckmäßiger unter Zusatz von etwas Essigester auf 180—185° (WAGA, *A.* **282,** 321). — *Darst.* Man schüttelt im mit Stickstoff gefüllten Gefäß 8 g Diphenylquecksilber in 100 ccm Äther mit ca. 8 g Magnesiumspänen, bis alles Quecksilber ausgeschieden ist, dampft die davon abgegossene Lösung unter Erwärmung und Durchleitung eines kräftigen Stickstoffstromes auf ein geringes Volumen ein und bringt durch Abkühlen im Kohlendioxyd-Aceton-Kältegemisch das Ätherat des Diphenylmagnesiums großkrystallin zur Abscheidung; das bei Zimmertemperatur schmelzende Ätherat erhitzt man 1 Stde. auf 100° (SCHLENK jun., *B.* **64** [1931], 737). — Diphenylmagnesium bildet eine spröde Masse, die bei Zimmertemperatur nicht schmilzt, beim Übergießen mit Äther zunächst eine weiße Fällung hervorruft, die sich auf weiteren Ätherzusatz aber sofort löst (SCHL. jun.; vgl. HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46** [1913], 1680). Diphenylmagnesium entzündet sich an feuchter Luft (H., GR.; vgl. FL.). Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 280° entsteht Diphenyl (FL.). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf Diphenylmagnesium entsteht Brombenzol (FL.; vgl. GILMAN, BROWN, *Am. Soc.* **52** [1930], 1181). Zerfällt mit Sulfurylchlorid in Diphenyl und Magnesiumchlorid (W.). Liefert mit Phosphortrichlorid Diphenylchlorphosphin (S. 763) (FL.), mit Arsentrichlorid Phenylarsendichlorid (S. 830) (W.). Zinntetrachlorid erzeugt Diphenylzinndichlorid (S. 915) (W.). Zerfällt mit Wasser in Benzol und Magnesiumhydroxyd (FL.). Gibt beim Erwärmen mit Chloroform Triphenylmethan (W.). Mit Acetylchlorid entsteht Acetophenon, mit Benzoylchlorid Benzophenon (W.). Die Einw. von Benzolsulfochlorid auf Diphenylmagnesium führt zu Diphenylsulfon (Bd. VI, S. 300) (W.).

2. Verbindungen R·Mg·OH, Hydroxymagnesium-Verbindungen.

A. Hydroxymagnesium-Kohlenwasserstoffe.

Die Herstellung der Cycloalkyl- und der Arylmagnesiumhaloide sowie ihre chemischen Umwandlungen sind im allgemeinen denjenigen der Alkylmagnesiumhaloide (Bd. IV, S. 645) analog. Im Folgenden werden deshalb nur bei den wichtigsten Organomagnesiumverbindungen, besonders im Artikel Phenylmagnesiumhydroxyd, eingehende Angaben gebracht, bei anderen dagegen wird häufig auf die Angaben über Herstellung verzichtet und bei den Umsetzungen nur eine Aufzählung der mit den Organomagnesiumhaloiden zur Reaktion gebrachten Verbindungen nebst zugehöriger Literatur gebracht.

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-1} \cdot Mg \cdot OH$.

1. **Cyclopropylmethylmagnesiumhydroxyd** C_4H_8OMg = $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$. Reaktion von Cyclopropylmethylmagnesiumbromid mit Kohlendioxyd: DEMJANOW, DOJARENKO, *B.* **41**, 45.

2. **Cyclopentylmagnesiumhydroxyd** $C_5H_{10}OMg$ = $\begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $C_5H_9 \cdot Mg \cdot Ac$. Zur Darstellung einer Lösung des Cyclopentylmagnesiumbromids bringt man 22 g Cyclopentylbromid (Bd. V, S. 19) mit 100 ccm Äther und 3,5 g Magnesiumspänen zusammen (BORSCHE, LANGE, *B.* **40**, 2221). — Reaktion von Cyclopentylmagnesiumbromid mit Schwefeldioxyd: B., L. Reaktion des Cyclopentylmagnesiumchlorids mit Polyoxymethylen: ZELINSKY, *B.* **41**, 2629; mit Kohlendioxyd: Z., *B.* **41**, 2627.

3. **Verbindungen** $C_6H_{12}OMg = C_6H_{11} \cdot Mg \cdot OH$.

1. ***Cyclohexylmagnesiumhydroxyd*** $C_6H_{12}OMg = C_6H_{11} \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $C_6H_{11} \cdot Mg \cdot Ac$. Zur Darstellung einer Lösung von Cyclohexylmagnesiumchlorid erwärmt man 30 g Chlorcyclohexan (Bd. V, S. 21) mit 100 ccm Äther und 6 g angeätzten Magnesiumspänen (BORSCHE, LANGE, *B.* **38**, 2766; vgl. SABATIER, MAILHE, *A. ch.* [8] **10**, 535). — Die Einw. von trocknem Sauerstoff auf Cyclohexylmagnesiumchlorid führt zu Cyclohexanol (Bd. VI, S. 5) (SA., M., *A. ch.* [8] **10**, 535; vgl. BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1053). Reaktion des Chlorids mit Schwefeldioxyd: BORSCHE, LANGE, *B.* **38**, 2766. Reaktion des Chlorids oder Bromids mit Polyoxymethylen: ZELINSKY, *Ж.* **35**, 433; *Ch. Z.* **27**, 554; *Bl.* [3] **32**, 574; SA., M., *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 77; *A. ch.* [8] **10**, 536; FREUNDLER, *C. r.* **142**, 345; *Bl.* [3] **35**, 547; FAWORSKI, BORGMANN, *B.* **40**, 4864; mit Acetaldehyd: BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1050; ZELINSKY, *Ж.* **37**, 632; *Bl.* [4] **2**, 1122; SA., M., *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 537; mit Propionaldehyd: HELL, SCHAAL, *B.* **42**, 2232; mit Aceton: SA., M., *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 539; mit Isovaleraldehyd: SA., M., *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 538; mit Benzaldehyd: SA., M., *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 538. Bei der Einw. von Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) auf Cyclohexylmagnesiumchlorid entstehen neben 1-Cyclohexyl-cyclohexanol-(1) (Bd. VI, S. 94) und Cyclohexen (Bd. V, S. 63) beträchtliche Mengen von Cyclohexanol (Bd. VI, S. 5) (SA., M., *C. r.* **138**, 1322; *Bl.* [3] **33**, 76; *C. r.* **141**, 301; *A. ch.* [8] **10**, 547). Reaktion des Chlorids mit 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (Bd. VII, S. 14): MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 119; mit 1-Methyl-cyclohexanon-(4): SA., M., *A. ch.* [8] **10**, 563. Bei der Einw. des Chlorids auf Dicyclohexylketon (Bd. VII, S. 143) erhält man Dicyclohexylcarbinol (Bd. VI, S. 95) und Cyclohexen (SA., M., *C. r.* **139**, 346; *Bl.* [3] **33**, 79; *C. r.* **141**, 301; *A. ch.* [8] **10**, 541). Reaktion des Chlorids mit Acetophenon (Bd. VII, S. 271): SA., M., *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 79; *A. ch.* [8] **10**, 539. Das Chlorid gibt mit Benzophenon (Bd. VII, S. 410) Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) und Cyclohexen (SA., M., *C. r.* **139**, 345; **141**, 301; *Bl.* [3] **33**, 79; *A. ch.* [8] **10**, 540). Reaktion des Chlorids mit Ameisensäureäthylester: SA., M., *C. r.* **139**, 345; *Bl.* [3] **33**, 79; *A. ch.* [8] **10**, 540; mit Orthoameisensäure-triäthylester (Bd. II, S. 20): SA., M., *C. r.* **139**, 344; *Bl.* [3] **33**, 78; *A. ch.* [8] **10**, 537. Reaktion zwischen Cyclohexylmagnesiumbromid und Benzoesäureäthylester: GODCHOT, *C. r.* **149**, 1138; *Bl.* [4] **7**, 960. Aus Cyclohexylmagnesiumhaloid und Kohlendioxyd erhält man Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7) (ZELINSKY, *B.* **35**, 2688; D.R.P. 151880; *C.* **1904** II, 70; BOUVEAULT, BLANC, *Bl.* [3] **31**, 749; SA., M., *A. ch.* [8] **10**, 535; WAHL, MEYER, *C. r.* **145**, 193; *Bl.* [4] **3**, 958). Läßt man Kohlensäurediäthylester auf Cyclohexylmagnesiumchlorid einwirken, so erhält man hauptsächlich den Äthylester der Hexahydrobenzoesäure (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **38**, 562). Phosgen in Toluol reagiert heftig mit Cyclohexylmagnesiumchlorid unter Bildung von Cyclohexen und Dicyclohexylcarbinol (SA., M., *C. r.* **139**, 346; *Bl.* [3] **33**, 80; *A. ch.* [8] **10**, 541). Aus Cyclohexylmagnesiumchlorid und Diäthylformamid erhält man Cyclohexylformaldehyd (BOUVEAULT, *C. r.* **137**, 989; *Bl.* [3] **31**, 1327).

2. ***[3-Methyl-cyclopentyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_6H_{12}OMg$ = $\begin{matrix} CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \end{matrix} > CH \cdot Mg \cdot OH$. Aktive Form. Die äther. Lösung des Jodids erhält man durch Zusammenbringen von 32 g linksdrehendem 3-Jod-1-methyl-cyclopentan (Bd. V, S. 27) und 3,7 g Magnesium in Äther (ZELINSKY, *B.* **35**, 2690). — Liefert mit Kohlendioxyd linksdrehende 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 12).

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

4. Verbindungen $C_7H_{14}OMg = C_7H_{13}\cdot Mg\cdot OH$.

1. ***Cycloheptylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_{14}OMg = C_7H_{13}\cdot Mg\cdot OH$. Die Einw. von Kohlendioxyd auf Cycloheptylmagnesiumbromid führt zu Cycloheptancarbonsäure (Bd. IX, S. 12) (ZELINSKY, *B.* **35**, 2691).

2. ***[1-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_7H_{14}OMg = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}}{>}C(CH_3)\cdot Mg\cdot OH$. Reaktion von [1-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumchlorid mit Kohlendioxyd: GUTT, *B.* **40**, 2069.

3. ***[2-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_7H_{14}OMg = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 —— CH_2}}{>}CH\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_7H_{13}\cdot Mg\cdot Ac$. Existiert in zwei diastereoisomeren Formen.

a) [2-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd $C_7H_{14}OMg = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 —— CH_2}}{>}CH\cdot Mg\cdot OH$, sterisch der „cis"-Hexahydro-o-toluylsäure entsprechend. Aus dem 2-Chlor-1-methyl-cyclohexan von ZELINSKY (Bd. V, S. 31) und Magnesium in Äther erhält man eine äther. Lösung des Chlorids (ZELINSKY, *B.* **41**, 2680). — Das Chlorid gibt bei der Einw. von Kohlendioxyd flüssige Hexahydro-o-toluylsäure („cis"-Hexahydro-o-toluylsäure, Bd. IX, S. 15).

b) [2-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd $C_7H_{14}OMg = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2 —— CH_2}}{>}CH\cdot Mg\cdot OH$, sterisch der „trans"-Hexahydro-o-toluylsäure entsprechend. Eine äther. Lösung des Chlorids erhält man aus dem 2-Chlor-1-methyl-cyclohexan von SABATIER, MAILHE (Bd. V, S. 31) und Magnesium in Äther (GUTT, *B.* **40**, 2065). — Reaktion des Chlorids mit Acetaldehyd: MURAT, *A. ch.* [8] **16**, 125. Das Chlorid gibt bei der Einw. von Kohlendioxyd feste Hexahydro-o-toluylsäure („trans"-Hexahydro-o-toluylsäure, Bd. IX, S. 15).

4. ***[3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_7H_{14}OMg = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH_2 —— CH_2}}{>}CH\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_7H_{13}\cdot Mg\cdot Ac$. Die sterische Einheitlichkeit der hier behandelten [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumhaloide ist fraglich. — Eine äther. Lösung von [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumchlorid wurde dargestellt aus dem 3-Chlor-1-methyl-cyclohexan von GUTT (Bd. V, S. 31) und Magnesium in Äther bei Gegenwart von etwas Jod (GUTT, *B.* **40**, 2062) oder aus 132 g des 3-Chlor-1-methyl-cyclohexans von BORSCHE, LANGE (Bd. V, S. 31), 24 g angeätzter Magnesiumspäne und 750 ccm Äther (BORSCHE, LANGE, *B.* **40**, 2222). Eine äther. Lösung von [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumbromid wurde dargestellt aus dem 3-Brom-1-methyl-cyclohexan von TSCHITSCHIBABIN (Bd. V, S. 32) und Magnesium in Äther (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 851). Eine äther. Lösung von [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumjodid wurde dargestellt aus 45 g 3-Jod-1-methyl-cyclohexan von ZELINSKY (Bd. V, S. 33), 4,8 g Magnesium und Äther (ZELINSKY, *B.* **35**, 2689). — Reaktion von [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumchlorid mit Schwefel: B., L. Bei der Behandlung von [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumchlorid mit Schwefeldioxyd erhält man neben 1-Methyl-cyclohexanol-(3) (Bd. VI, S. 12) und 3.3'-Dimethyl-dicyclohexyl (Bd. V, S. 109) eine nicht näher beschriebene 1-Methyl-cyclohexan-sulfinsäure-(3), die bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung 1-Methyl-cyclohexan-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 23) liefert, und nicht näher beschriebenes Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-sulfoxyd, das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verd. Essigsäure in Bis-[3-methyl-cyclohexyl]-sulfon (Bd. VI, S. 13) übergeht (B., L.). Die Reaktion von [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumjodid mit Aceton liefert als Hauptprodukt einen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{38}$ (Bd. V, S. 111) (ZELINSKY, *B.* **34**, 2882). Läßt man auf [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumbromid Orthoameisensäureester einwirken und verseift das entstandene Acetal mit verd. Salzsäure, so erhält man 3-Methyl-1-methylal-cyclohexan (Bd. VII, S. 24, No. 14a) (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 851). Die Einw. von Kohlendioxyd auf [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumchlorid, erhalten aus dem 3-Chlor-1-methyl-cyclohexan von GUTT (G.) oder auf [3-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumjodid, erhalten aus dem 3-Jod-1-methyl-cyclohexan von ZELINSKY (Z.) führt zu rechtsdrehender Hexahydro-m-toluylsäure (Bd. IX, S. 18).

5. ***[4-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_7H_{14}OMg = CH_3\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}}{>}CH\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_7H_{13}\cdot Mg\cdot Ac$. Eine äther. Lösung von [4-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumbromid erhält man aus 88 g 4-Brom-1-methyl-cyclohexan (Bd. V, S. 32), gelöst im 3-fachen Vol. Äther, und 12 g Magnesium (HARDING, HAWORTH, PERKIN, *Soc.* **93**, 1974). — Läßt man [4-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumbromid auf Ortho-

ameisensäureester in Toluol einwirken und verseift das entstandene Acetal mit verd. Salzsäure, so erhält man Hexahydro-p-toluylaldehyd (Bd. VII, S. 25) (HAR., HAW., P.). [4-Methyl-cyclohexyl]-magnesiumchlorid liefert mit Kohlendioxyd feste Hexahydro-p-toluylsäure (Bd. IX, S. 19) (GUTT, *B.* **40**, 2066).

6. ***Cyclohexylmethylmagnesiumhydroxyd, Hexahydrobenzylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_{14}OMg = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_7H_{13}\cdot Mg\cdot Ac$. Reaktion des Hexahydrobenzylmagnesiumjodids mit Polyoxymethylen: ZELINSKY, *B.* **41**, 2628; mit Acetaldehyd: FREUNDLER, *C. r.* **142**, 344; *Bl.* [3] **35**, 550. Mit Acetonitril erhält man Methylcyclohexan und andere Produkte (FR.). Reaktion des Hexahydrobenzylmagnesiumbromids mit Essigester: FR. Reaktion des Hexahydrobenzylmagnesiumchlorids oder -jodids mit Kohlendioxyd: GUTT, *B.* **40**, 2067.

5. Verbindungen $C_8H_{16}OMg = C_8H_{15}\cdot Mg\cdot OH$.

1. ***[3.5-Dimethyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_8H_{16}OMg = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_8H_{15}\cdot Mg\cdot Ac$.

a) [3.5-Dimethyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd $C_8H_{16}OMg = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot Mg\cdot OH$, sterisch der flüssigen 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) entsprechend. Gemisch von Diastereoisomeren (ZELINSKY, Privatmitteilung). — Aus 5-Jod-1.3-dimethyl-cyclohexan (Bd. V, S. 38) in Äther mit Magnesium erhält man eine äther. Lösung des Jodids (Z., *B.* **35**, 2689). — Die Einw. von Kohlendioxyd auf das Jodid führt zu der flüssigen 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 26).

b) [3.5-Dimethyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd $C_8H_{16}OMg = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot Mg\cdot OH$, sterisch der 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 65—65,5° entsprechend. — Das Chlorid entsteht, wenn man aus dem flüssigen („cis"-) 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 18) das entsprechende 5-Chlor-1.3-dimethyl-cyclohexan darstellt und dieses mit Magnesium behandelt (Z., Privatmitteilung). — Die Einw. von Kohlendioxyd auf das Chlorid führt zu der 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 65—65,5° (Bd. IX, S. 26).

c) [3.5-Dimethyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd $C_8H_{16}OMg = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{CH(CH_3)\cdot CH_2}>CH\cdot Mg\cdot OH$, sterisch der 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 67—67,5° entsprechend. — Das Chlorid entsteht, wenn man aus dem festen („trans"-) 1.3-Dimethyl-cyclohexanol-(5) (Bd. VI, S. 18) das entsprechende 5-Chlor-1.3-dimethyl-cyclohexan darstellt und dieses mit Magnesium behandelt (Z., Privatmitt.). — Die Einw. von Kohlendioxyd auf das Chlorid führt zu der 3.5-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 67—67,5° (Bd. IX, S. 26).

2. ***[4-Methyl-cyclohexyl]-methylmagnesiumhydroxyd, [4-Methyl-hexahydrobenzyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_8H_{16}OMg = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$. Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf [4-Methyl-hexahydrobenzyl]-magnesiumbromid entsteht nur wenig 1-Methyl-cyclohexan-essigsäure-(4) (Bd. IX, S. 23) (PERKIN, POPE, *Soc.* **93**, 1079).

3. ***[3-Methoäthyl-cyclopentyl]-magnesiumhydroxyd, [3-Isopropyl-cyclopentyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_8H_{16}OMg = \genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH_2}{H_2C\cdot CH_2}>CH\cdot Mg\cdot OH$. Die Einw. von Kohlendioxyd auf [3-Methoäthyl-cyclopentyl]-magnesiumbromid führt zu 3-Methoäthyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 26) (BOUVEAULT, BLANC, *C. r.* **147**, 1315).

6. [5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexyl]-magnesiumhydroxyd, sek. Menthylmagnesiumhydroxyd $C_{10}H_{20}OMg =$

$CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{———} CH_2}{CH_2\cdot CH(Mg\cdot OH)}>CH\cdot CH(CH_3)_2$. [5-Methyl-2-isopropyl-cyclohexyl]-magnesiumbromid [erhalten aus 3-Brom-p-menthan, Fraktion vom Kp_{14}: 101—103°, von ZELINSKY (Bd. V, S. 51) und Magnesium in Äther] gibt mit Kohlendioxyd linksdrehende p-Menthan-carbonsäure-(3) (Bd. IX, S. 38) (ZELINSKY, *B.* **35**, 4417).

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-3}\cdot Mg\cdot OH$.

Verbindungen $C_{10}H_{18}OMg = C_{10}H_{17}\cdot Mg\cdot OH$.

1. ***[p-Menthen-(1)-yl-(8)]-magnesiumhydroxyd*** $C_{10}H_{18}OMg = CH_3\cdot C{<}{CH_2\cdot CH_2 \atop CH-CH_2}{>}CH\cdot C(CH_3)_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_{10}H_{17}\cdot Mg\cdot Ac$. [p-Menthen-(1)-yl-(8)]-magnesiumchlorid entsteht aus d-Limonen-monohydrochlorid (Bd. V, S. 85) und Magnesium in Äther bei Gegenwart von etwas Methyljodid und Jod (BACON, *C.* **1908** II, 794). Aus d-Limonen-monohydrobromid (Bd. V, S. 86) und Magnesium in Äther erhält man [p-Menthen-(1)-yl-(8)]-magnesiumbromid (B., *C.* **1909** II, 1448). — [p-Menthen-(1)-yl-(8)]-magnesiumchlorid liefert: mit Wasser Dihydrolimonen (Bd. V, S. 84) und etwas Diterpen (Bd. V, S. 508) (B., *C.* **1908** II, 794), mit Sauerstoff Terpineol und kleine Mengen von Dihydroterpen (B., *C.* **1909** II, 1448), mit Benzaldehyd Dihydrolimonen (B., *C.* **1908** II, 795). Bei der Einw. von Benzaldehyd auf [p-Menthen-(1)-yl-(8)]-magnesiumbromid erhält man Dihydrolimonen und etwas Diterpen (B., *C.* **1909** II, 1448). [p-Menthen-(1)-yl-(8)]-magnesiumchlorid liefert mit Orthoameisensäureester ein Dihydroterpen $C_{10}H_{18}$ (Kp: 171—173°; n_D^{20}: 1,4610) und wahrscheinlich geringe Mengen Diterpen (B., *C.* **1909** II, 1448).

2. ***[1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptyl-(2)]-magnesiumhydroxyd*** $C_{10}H_{18}OMg$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{ccc} H_2C & \cdot\, C(CH_3)\, \cdot & CH\cdot Mg\cdot OH \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C & -\,CH\,- & CH_2 \end{array}$$

a) Bornylmagnesiumhydroxyd $C_{10}H_{18}OMg = C_{10}H_{17}\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_{10}H_{17}\cdot Mg\cdot Ac$, sterisch dem Bornylchlorid (Bd. V, S. 94) entsprechend. Darstellung einer äther. Lösung von Bornylmagnesiumchlorid aus Bornylchlorid (Bd. V, S. 94) und Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: HESSE, *B.* **39**, 1132, 1145; D. R. P. 193177, 200915; *C.* **1908** I, 686; II, 738; vgl. HOUBEN, *B.* **38**, 3799; **39**, 1701. — Bei der Zersetzung von Bornylmagnesiumchlorid mit Wasser entsteht Camphan (Bd. V, S. 93) (HESSE, *B.* **39**, 1128). Behandelt man Bornylmagnesiumchlorid zunächst mit trocknem Sauerstoff und zersetzt dann erst mit Wasser, so erhält man als Hauptprodukt Borneol (Bd. VI, S. 73), außerdem geringe Mengen Isoborneol und andere Produkte (HESSE, *B.* **39**, 1128, 1151; D. R. P. 182943; *C.* **1907** I, 1470; vgl. HOU., *B.* **38**, 3801; **39**, 1701). Mit Schwefel reagiert Bornylmagnesiumchlorid unter Bildung von Thioborneol (Bd. VI, S. 90) (BORSCHE, LANGE, *B.* **39**, 2348; HOU., DOESCHER, *B.* **39**, 3506), mit Schwefeldioxyd unter Bildung von Camphan-sulfinsäure-(2) (Bd. XI, S. 1) (Bo., LA.; HOU., DOE., *B.* **39**, 3503). Bornylmagnesiumchlorid (HOU., KESSELKAUL, *B.* **35**, 3696; HOU., *B.* **38**, 3799) oder Bornylmagnesiumjodid (ZELINSKY, *B.* **35**, 4418) reagiert mit Kohlendioxyd unter Bildung von Camphan-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 77). Bornylmagnesiumchlorid liefert mit Schwefelkohlenstoff Camphandithiocarbonsäure (Bd. IX, S. 77) (HOU., DOE., *B.* **39**, 3505). Kocht man Bornylmagnesiumchlorid mit Ameisensäure-methylanilid in Äther, so erhält man beim Zersetzen mit Salzsäure Camphancarbonsäurealdehyd (Bd. VII, S. 139) (HOU., DOE., *B.* **40**, 4578).

b) Isobornylmagnesiumhydroxyd $C_{10}H_{18}OMg = C_{10}H_{17}\cdot Mg\cdot OH$, sterisch dem Isobornylchlorid (Bd. V, S. 97) entsprechend. Darstellung einer äther. Lösung von Isobornylmagnesiumchlorid aus Isobornylchlorid (Bd. V, S. 97) und Magnesium in Äther unter verschiedenen Bedingungen: HESSE, *B.* **39**, 1133, 1150, 1153. — Bei der Zersetzung von Isobornylmagnesiumchlorid mit Wasser entsteht Camphan (HE., *B.* **39**, 1134). Behandelt man Isobornylmagnesiumchlorid zunächst mit trocknem Sauerstoff und zersetzt dann erst mit Wasser, so entsteht hauptsächlich Borneol neben Isoborneol und anderen Produkten (HE., *B.* **39**, 1135, 1153).

3. Verbindungen $C_nH_{2n-7}\cdot Mg\cdot OH$.

1. **Phenylmagnesiumhydroxyd** $C_6H_6OMg = C_6H_5\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_6H_5\cdot Mg\cdot Ac$. *Darstellung* einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid: Man tröpfelt langsam Brombenzol, das man mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt hat, auf Magnesium. Zu Beginn der Operation ist es nötig, gelinde zu erwärmen oder außerdem dem Reaktionsgemisch etwas Jod hinzuzufügen, um die Umsetzung in Gang zu bringen (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 1183). Man bringt (in einer Wasserstoffatmosphäre) 9,8 g Magnesium und 63 g Äther zusammen, erhitzt einige Sekunden zum Sieden, gibt dann etwas Jod und allmählich 63 g Brombenzol hinzu; wenn die Reaktion nachläßt, erwärmt man das Ganze noch zwei Stunden, bis das Magnesium fast vollständig verschwunden ist (WUYTS,

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

Bl. [4] **5**, 410; vgl. WUYTS, COSYNS, *Bl.* [3] **29**, 690). — Darstellung einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumchlorid: Man gibt eine Lösung von 1 g Äthylbromid in 6 g Äther zu 7 g Magnesium; sobald lebhafte Reaktion eingetreten ist, fügt man allmählich eine Lösung von 30 g Chlorbenzol in 20 g Äther hinzu; die Reaktion erfolgt sofort und wird, wenn sie nachläßt, durch mehrstündiges Erhitzen zu Ende geführt (HESSE, D. R. P. 189476; *C.* **1908** I, 685). Man versetzt 7 g Magnesium mit einer Lösung von 30 g Chlorbenzol in 20 g Äther und fügt zu diesem Gemisch allmählich eine aus 1 g Äthylbromid, 0,2 g Magnesium und 4 g Äther dargestellte Lösung von Äthylmagnesiumbromid (bezw. Äthylmagnesiumjodid usw.); die sich alsbald einstellende Reaktion wird schließlich durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler zu Ende gebracht (HE., D. R. P. 189476). Über den verzögernden oder verhindernden Einfluß, den Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Essigester oder Chlordimethyläther bei der Bildung von Phenylmagnesiumhaloid aus Phenylhaloid und Magnesium in Äther ausübt, s. REYCHLER, *Bl.* [3] **35**, 805, 1081; *Bl.* [4] **1**, 1198.

Über die Bildung von Phenylmagnesiumbromid und -jodid ohne Verwendung von Äther s. SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 70; SP., *B.* **41**, 2303.

Chemisches Verhalten.

Beispiele für die Einw. von anorganischen Reagenzien. Bei der Einw. von Sauerstoff auf Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung entsteht in geringer Menge Phenol (BODROUX, *C. r.* **136**, 158; *Bl.* [3] **31**, 34), neben Benzol, Diphenyl, 1.4-Diphenyl-benzol, Methyl-phenyl-carbinol (Bd. VI, S. 475), Alkohol und anderen Produkten (WUYTS, *C. r.* **148**, 930). Beim Eintragen von fein zerriebenem Jod in die äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid entsteht Jodbenzol (BODROUX, *C. r.* **135**, 1351). Phenylmagnesiumhaloid liefert beim Zersetzen mit Wasser Benzol (R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 65; SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 70; SP., *B.* **41**, 2303). Läßt man fein pulverisierten Schwefel auf Phenylmagnesiumbromid in äther. Lösung einwirken und zersetzt die Reaktionsmasse durch salzsäurehaltiges Wasser, so entstehen Thiophenol (Bd. VI, S. 294), Diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 323) und wenig Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) (WUYTS, COSYNS, *Bl.* [3] **29**, 690; W., *Bl.* [4] **5**, 405; TABOURY, *Bl.* [3] **29**, 761; *C. r.* **138**, 982; *A. ch.* [8] **15**, 5, 11). Behandelt man die äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid zuerst mit Schwefel und läßt dann Methyljodid zutropfen, so wird bei der Zersetzung mit salzsäurehaltigem Wasser Methylphenylsulfid (Bd. VI, S. 297) erhalten (T., *Bl.* [3] **31**, 1184; *A. ch.* [8] **15**, 31). Analog läßt sich unter Verwendung von Acetylchlorid Thioessigsäure-S-phenylester (Bd. VI, S. 310) (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 23), unter Verwendung von Benzoylchlorid Thiobenzoesäure-S-phenylester (Bd. IX, S. 421) (T., *Bl.* [3] **29**, 764; *C. r.* **138**, 983; *A. ch.* [8] **15**, 23) erhalten. Phenylmagnesiumbromid liefert mit Schwefeldioxyd Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) und Diphenylsulfoxyd (Bd. VI, S. 300) (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2153). Läßt sich auch mittels Sulfurylchlorids in Benzolsulfinsäure überführen (ODDO, *R. A. L.* [5] **14** I, 170; *G.* **35** II, 138). Bei Einw. von Selen auf Phenylmagnesiumbromid entstehen Selenophenol (Bd. VI, S. 345), Diphenyldiselenid (Bd. VI, S. 346) und Diphenylselenid (Bd. VI, S. 345) (TABOURY, *Bl.* [3] **29**, 762; *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **35**, 670; *A. ch.* [8] **15**, 36, 37; WUYTS, *Bl.* [4] **5**, 407, 411). Bei der Einw. von Stickoxyd auf Phenylmagnesiumbromid erhält man Phenylnitrosohydroxylamin (S. 668), Diphenyl und andere Produkte (SAND, SINGER, *A.* **329**, 190). Bei der Einw. von Stickstoffdioxyd auf Phenylmagnesiumbromid entsteht Diphenylamin, neben intensiv gefärbten Substanzen (WIELAND, *B.* **36**, 2318; WIE., GAMBARJAN, *B.* **39**, 1499). Beim Einleiten von Nitrosylchlorid-Dämpfen in die äther. Lösung des Phenylmagnesiumbromids entsteht reichlich Nitrosobenzol (ODDO, *G.* **39** I, 660). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Phosphortrichlorid Triphenylphosphin (S. 759) (PFEIFFER, *B.* **37**, 4620; SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675), mit Phosphoroxychlorid Triphenylphosphinoxyd (S. 783) (SAU.), mit Arsentrichlorid Triphenylarsin (S. 828), mit Antimontrichlorid Triphenylstibin (S. 891) und mit Wismuttrichlorid Triphenylbismutin (S. 898) (PF.). Die Reaktion zwischen Arsentrioxyd und Phenylmagnesiumbromid führt je nach der Länge der Einw. zu Bis-[diphenylarsen]-oxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ (S. 845) oder zu Triphenylarsin (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **41**, 2767). Einw. von Kohlendioxyd auf Phenylmagnesiumhaloide s. S. 934. Bei der Einw. von Siliciumtetrachlorid auf Phenylmagnesiumbromid erhält man nacheinander Phenylsiliciumtrichlorid, Diphenylsiliciumdichlorid und Triphenylsiliciumchlorid; ersteres wurde als solches isoliert, die letzteren beiden nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes mit angesäuertem Wasser als Diphenylsiliciumdihydroxyd $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (S. 909) und Triphenylsilicol $(C_6H_5)_3Si\cdot OH$ (S. 905) (DILTHEY, EDUARDOFF, *B.* **37**, 1139; vgl. KIPPING, *Soc.* **101** [1912], 2108; KI., ROBISON, *Soc.* **105** [1914], 487). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Thalliumtrichlorid Diphenylthalliumbromid (S. 924) (R. J. MEYER, BERTHEIM, *B.* **37**, 2060). Die Reaktion mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür führt zu Diphenylquecksilber (S. 946) (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1127). Die Reaktion mit Bleidichlorid liefert Tetraphenylblei (S. 917) (PF., TR., *B.* **37**, 1126; HOFMANN, WÖLFL, *B.* **40**, 2428). Verwendung dieser Reaktion zur Trennung des Bleis von radioaktiven Elementen: HOFMANN, WÖLFL, EBERT, *B.* **40**, 2428. Bei der Einw. von Zinntetrachlorid auf Phenylmagnesiumbromid erhält man Tetraphenylzinn (S. 914) als Hauptprodukt (PFEIFFER,

SCHNURMANN, *B.* **37**, 321). Phenylmagnesiumjodid gibt mit Nickeltetracarbonyl ein Produkt, das bei der Behandlung mit Säuren hauptsächlich Diphenyl und Benzoin liefert (JONES, *Chem. N.* **90**, 145). Einw. von Natrium auf Phenylmagnesiumbromid in Xylol: ACREE, *B.* **37**, 2758.

Beispiele für die Einw. von Kohlenwasserstoffen, ihren Halogen-, Nitroso- und Azido-Substitutionsprodukten. Beim Einleiten von Acetylen in die äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid entsteht wenig Acetylenmagnesiumbromid HC⋮CMgBr (Bd. I, S. 242) (ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 189; *G.* **34** II, 430; **38** I, 627, 633). Bei der Einw. von Styrol (Bd. V, S. 474) auf Phenylmagnesiumbromid entsteht neben Benzol eine Magnesiumverbindung, die bei der Zersetzung mit Essigsäure Styrol zurückliefert (COMANDUCCI, *C.* **1909** I, 1486; *G.* **40** I, 584). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Allylbromid Allylbenzol (Bd. V, S. 484) (TIFFENEAU, *C. r.* **139**, 482). Die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Triphenylchlormethan (Bd. V, S. 700) führt zu Triphenylmethan (Bd. V, S. 698), Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713), Bis-triphenylmethyl-peroxyd (Bd. VI, S. 716) und Tetraphenylmethan (Bd. V, S. 738) (GOMBERG, CONE, *B.* **39**, 1463). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Triphenylbrommethan wurden Tetraphenylmethan und Bis-triphenylmethyl-peroxyd erhalten (FREUND, *B.* **39**, 2237). Phenylmagnesiumjodid reagiert mit Di-α-naphthyl-chlormethan (Bd. V, S. 728) unter Bildung von α.α.β.β-Tetra-[naphthyl-(1)]-äthan (Bd. V, S. 764) und Diphenyl (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2380). Benzalchlorid (Bd. V, S. 297) gibt mit Phenylmagnesiumbromid Triphenylmethan (REYCHLER, *Bl.* [3] **35**, 738). Bei der Umsetzung von α.α'-Dibrom-dibenzyl (F: 237°) (Bd. V, S. 602) mit Phenylmagnesiumbromid entstehen Stilben (Bd. V, S. 630) und Diphenyl (KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 42). Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Chloroform entsteht Triphenylmethan (REYCHLER, *Bl.* [3] **35**, 738), desgleichen mit Bromoform oder Jodoform (BODROUX, *C. r.* **138**, 92; *Bl.* [3] **31**, 585). — Phenylmagnesiumbromid bildet mit Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) eine hellgelbe krystallinische Verbindung, die bei der Zerlegung durch Wasser Nitrosobenzol zurückliefert (WIELAND, *B.* **39**, 1499). — Phenylmagnesiumbromid liefert mit Azidobenzol (Bd. V, S. 276) Diazoaminobenzol (S. 687) (DIMROTH, *B.* **36**, 909), mit 4-Azido-toluol (Bd. V, S. 349) 4-Methyl-diazoaminobenzol (S. 705) (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2399).

Beispiele für die Einw. von Oxy-Verbindungen und ihren Derivaten. Die Einw. von Dimethylsulfat (Bd. I, S. 283) auf Phenylmagnesiumbromid führt zur Bildung von Toluol (WERNER, ZILKENS, *B.* **36**, 2117; HOUBEN, *B.* **36**, 3086). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Borsäuretrimethylester (Bd. I, S. 287) Phenylbordihydroxyd $C_6H_5 \cdot B(OH)_2$ (S. 920) und etwas Toluol (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3091). Mit Borsäuretriisobutylester (Bd. I, S. 377) läßt sich Phenylbordiisobutylat (S. 921) erhalten (KH., ME.). Reaktion mit Chlordimethyläther s. u. Aus Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) und Phenylmagnesiumbromid bildet sich β-Phenyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 478) (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 44; *A. ch.* [8] **10**, 27; D. R. P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). Mit [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 142) wird Phenyl-β-phenäthyl-äther (Bd. VI, S. 479) erhalten (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1049). Glycerin-α-monochlorhydrin (γ-Chlor-α.β-dioxy-propan, Bd. I, S. 473) liefert mit 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid (unter intermediärer teilweiser Bildung von Acetol) ein Gemisch von α.β-Dioxy-β-phenyl-propan $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 930) mit etwas β.γ-Dioxy-α-phenyl-propan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 929) (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 31; vgl. GR., D.R.P. 164883; *C.* **1905** II, 1751).

Beispiele für die Einw. von Oxo-Verbindungen, Oxy-oxo-Verbindungen und ihren Derivaten. Phenylmagnesiumchlorid liefert mit Chlordimethyläther (Bd. I, S. 580) (REYCHLER, *Bl.* [4] **1**, 1199; *C.* **1908** I, 716) oder Bromdimethyläther (HAMONET, *C. r.* **138**, 814; *Bl.* [4] **3**, 257) Methylbenzyläther (Bd. VI, S. 431). Die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und β-Chlor-propionaldehyd (Bd. I, S. 632) ergibt γ-Chlor-α-oxy-α-phenyl-propan $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ (Bd. VI, S. 502) (FOURNEAU, *C.* **1907** II, 1086). Aus Phenylmagnesiumbromid und Aceton (Bd. I, S. 635) wird Dimethylphenylcarbinol (Bd. VI, S. 506) erhalten (TISSIER, GRIGNARD, *C. r.* **132**, 1184). Läßt man Chloraceton (Bd. I, S. 653) auf Phenylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte einwirken und zersetzt die gebildete Magnesiumverbindung mit kalter verdünnter Schwefelsäure, so erhält man α-Chlor-β-oxy-β-phenyl-propan $C_6H_5 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH_2Cl$ (Bd. VI, S. 507) (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 775; *A. ch.* [8] **10**, 176); erhitzt man vor der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure die gebildete Magnesiumverbindung auf 130—140°, so entsteht Phenylaceton $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 303) (TIF., *C. r.* **137**, 990; *A. ch.* [8] **10**, 180, 367). Läßt man Bromaceton (Bd. I, S. 657) auf Phenylmagnesiumbromid in Äther in der Kälte einwirken und zersetzt die gebildete Magnesiumverbindung mit kalter verdünnter Schwefelsäure, so erhält man α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propan (Bd. VI, S. 507) (TIF., *A. ch.* [8] **10**, 186). Bei Einw. von Acrolein (Bd. I, S. 725) auf Phenylmagnesiumbromid entsteht α-Phenyl-allylalkohol (Bd. VI, S. 572) (KLAGES, KLENK, *B.* **39**, 2553; KOHLER, *Am.* **38**, 525). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) Trimethyl-phenyl-allen (Bd. V, S. 522) (KLAGES, *B.* **37**, 2305). Die Einw.

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

von Citral (Bd. I, S. 753) auf Phenylmagnesiumhaloid führt zu α-Phenyl-geraniol (Bd. VI, S. 591) (BAYER & Co., D.R.P. 153120; *C.* **1904** II, 624). 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 59) reagiert mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von 1.3-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(5) (Bd. VI, S. 591) (KOHLER, *Am.* **37**, 381). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Fenchon (Bd. VII, S. 96) ein in Äther und Kohlenwasserstoffen unlösliches Additionsprodukt, das beim Behandeln mit Wasser Fenchon und Benzol erzeugt, bei längerem Kochen mit Äther und Toluol aber in „tertiäres Phenylfenchol" (Bd. VI, S. 591) übergeführt wird (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1611). Die Einw. von Campher (Bd. VII, S. 101) auf Phenylmagnesiumbromid führt zu 2-Phenyl-borneol (Bd. VI, S. 592) (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 681). Behandelt man Phenylmagnesiumbromid mit Carvon (Bd. VII, S. 153) und zersetzt das Reaktionsprodukt mit eiskalter Salmiaklösung, so erhält man 1-Methyl-4-methoäthenyl-2-phenyl-cyclohexen-(6)-ol-(2) *(Bd. VI, S. 670)* (KLAGES, SOMMER, *B.* **39**, *2313); nimmt man* die Zersetzung des Reaktionsproduktes mit eiskalter $30^0/_0$iger Schwefelsäure vor, so entsteht 2-Phenyl-p-menthatrien-(2.5.8 oder 2.6.8) (Bd. V, S. 619) (KL., So.; KL., *B.* **40**, 2364, 2371). Bei der Behandlung von Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) mit Phenylmagnesiumbromid wurden von ODDO (*G.* **37** II, 358, 362, 366) Di-benzhydryl-äther (Bd. VI, S. 679), α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan (Bd. V, S. 739), Benzylalkohol (Bd. VI, S. 428), Dibenzyläther (Bd. VI, S. 434) und wenig Benzhydrol (Bd. VI, S. 678) gewonnen. Bei der Reaktion von Phenylmagnesiumjodid *(hergestellt aus Jodbenzol und Magnesium in Benzol* bei Gegenwart von etwas Dimethylanilin) mit Benzaldehyd erhält man als Hauptprodukt Benzhydrol (TSCHELINZEW, *B.* **37**, 4539). Die Reaktion des Hydrobenzamids (Bd. VII, S. 215) mit Phenylmagnesiumbromid führt zu Benzhydrylamin (Bd. XII, S. 1323) (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 14). Phenylmagnesiumbromid liefert mit α- oder β-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218, 221) α-Anilino-diphenylmethan (Bd. XII, S. 1324) (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2097). Aus Phenylmagnesiumbromid und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) wird Methyl-diphenyl-carbinol (Bd. VI, S. 685) erhalten (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 359; vgl. KAUFFMANN, *Ph. Ch.* **55**, 556). Die Reaktion mit Benzalaceton (Bd. VII, S. 364) ergibt Methyl-phenyl-styryl-carbinol (Bd. VI, S. 700) (KOHLER, *Am.* **31**, 659) und wenig Benzhydryl-aceton (Bd. VII, S. 455) (KOHLER, *Am.* **38**, 530). Phenylmagnesiumbromid reagiert mit Phenylpropiolaldehyd (Bd. VII, S. 383) unter Bildung von Phenyl-phenylacetylenyl-carbinol (Bd. VI, S. 708) (MOUREU, *A. ch.* [8] **7**, 549; BRACHIN, *Bl.* [3] **35**, 1174). Liefert mit Benzophenon (Bd. VII, S. 410) Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) (ACREE, *B.* **37**, 2755; GOMBERG, CONE, *B.* **38**, 2454 Anm. 6; R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 70). Gibt mit Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) Diphenyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 721) (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1455). Fluorenon (Bd. VII, S. 465) läßt sich mit Phenylmagnesiumbromid in ms-Phenyl-fluorenol (Bd. VI, S. 725) überführen (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **37**, 73; KLIEGL, *B.* **38**, 284 Anm. 4, 288). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Diphenylketen $(C_6H_5)_2C:CO$ (Bd. VII, S. 471) ω.ω-Diphenyl-acetophenon (Bd. VII, S. 522) (STAUDINGER, *B.* **40**, 1148; *A.* **356**, 122). Gibt mit Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) als Hauptprodukt β.β-Diphenyl-propiophenon (Bd. VII, S. 524), daneben eine Verbindung $C_{36}H_{30}O_2$ (S. 937) und andere Produkte (KOHLER, *Am.* **29**, 353, 360; **31**, 642; **38**, 514, 549). Liefert mit ω-Brom-ω-benzal-acetophenon *(Bd. VII, S. 482) α-Brom-*β.β-diphenyl-propiophenon (Bd. VII, S. 525) (KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 41). Reagiert mit α-Benzal-propiophenon (Bd. VII, S. 490) unter Bildung von β.β-Diphenyl-isobutyrophenon (Bd. VII, S. 527) (Ko., *Am.* **31**, 657). Mit Dypnon (Bd. VII, S. 485) entstehen β.β-Diphenyl-butyrophenon (Bd. VII, S. 527) und andere Produkte (Ko., *Am.* **31**, 657; **38**, 515, 558). Bei Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf 1.3-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 507) entsteht 1.3.5-Triphenyl-cyclohexadien-(1.3) (Bd. V, S. 734) (KOHLER, *Am.* **37**, 387). *Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclo*hexanon-(3) [aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3)] (Bd. VII, S. 515) führt zu 1-Methyl-2-benzhydryl-4-benzal-cyclohexanon-(3) und 1-Methyl-4-benzhydryl-2-benzal-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 541, No. 1 und 2), von denen jedes durch weitere Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid ein Gemisch zweier stereoisomerer 1-Methyl-2.4-dibenzhydryl-cyclohexanone-(3) (Bd. VII, S. 550) liefert (KOHLER, *Am.* **37**, 370, 376). Bei der Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Benzaldesoxybenzoin (Bd. VII, S. 531) (oder mit Isobenzaldesoxybenzoin) (Bd. VII, S. 532) entsteht ein Produkt, das bei der Zersetzung zunächst α-Oxy-α.β.γ.γ-tetraphenyl-α-propylen $(C_6H_5)_2CH\cdot C(C_6H_5):C(OH)\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 546) liefert; dieses Enol lagert sich leicht in α.β.β-Triphenyl-propiophenon $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 546) um (KOHLER, *Am.* **36**, 191). Aus Phenylmagnesiumbromid und ms.ms-Diphenyl-anthron (Bd. VII, S. 547) entsteht 10-Oxy-9.9.10-triphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 738) (HALLER, GUYOT, *C. r.* **139**, 9; *Bl.* [3] **31**, 979).

Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Diisobutyryl (Bd. I, S. 797) erhält man Isopropyl-phenyl-isobutyryl-carbinol (Bd. VIII, S. 128) (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 654). Bei Behandlung von o-Phthalaldehyd (Bd. VII, S. 674) mit Phenylmagnesiumbromid bildet sich 1.2-Bis-[α-oxy-benzyl]-benzol (Bd. VI, S. 1047), das durch Vakuumdestillation in 1.3-Diphenyl-phthalan $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}}{>}O$ (Syst. No. 2374) übergeführt wurde (NELKEN,

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

Simonis, *B.* **41**, 988). Die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Acenaphthenchinon (Bd. VII, S. 744) führt zu 1.2-Dioxy-1.2-diphenyl-acenaphthen (Bd. VI, S. 1056) (Acree, *Am.* **33**, 188; Beschke, *A.* **369**, 200). — Läßt man auf Benzil (Bd. VII, S. 747) 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man ms-Phenyl-benzoin (Bd. VIII, S. 211) (Acree, *B.* **37**, 2759), läßt man 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid einwirken, so erhält man Benzpinakon (Bd. VI, S. 1058) (Valeur, *Bl.* [3] **29**, 685; Acree, *B.* **37**, 2761). Phenylmagnesiumbromid reagiert mit überschüssigem Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) unter Bildung von ms-Oxy-ms-phenyl-anthron (Bd. VIII, S. 215); überschüssiges Phenylmagnesiumbromid liefert mit Anthrachinon 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1061) (Haller, Guyot, *C. r.* **138**, 327, 1251; *Bl.* [3] **31**, 795). Läßt man Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) auf Phenylmagnesiumjodid (oder -bromid) einwirken, so erhält man die niedrigschmelzende Form des 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-phenanthren-dihydrids-(9.10) (Bd. VI, S. 1062) (Werner, Grob, *B.* **37**, 2902; Acree, *Am.* **33**, 186). Beim Kochen einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid mit einer benzolischen Lösung des α.γ-Diketo-β-benzal-hydrindens (Bd. VII, S. 823) erhält man 3-Phenyl-1.2-benzoylen-inden (s. nebenstehende Formel) (Bd. VII, S. 542) (Kohler, *Am.* **37**, 379).

C — CO — C — $CH(C_6H_5)$

Phenylmagnesiumbromid liefert mit Benzoin (Bd. VIII, S. 167) α.α.α'-Triphenyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 1046) (Acree, *B.* **37**, 2762). Aus Phenylmagnesiumbromid und ms-Phenylbenzoin (Bd. VIII, S. 211) bildet sich in geringer Menge Benzpinakon (Bd. VI, S. 1058) (Acree, *B.* **37**, 2759). Die Einw. von ms-Oxy-ms-phenyl-anthron (Bd. VIII, S. 215) auf Phenylmagnesiumbromid führt zu 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1061) (Haller, Guyot, *C. r.* **138**, 1251; *Bl.* [3] **31**, 795). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) resultiert α.α'-Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-dibenzyläther (Bd. VI, S. 1167) (Fabinyi, Széki, *B.* **39**, 1219).

Beispiele für die Einw. von Carbonsäuren, Oxy-carbonsäuren und Oxocarbonsäuren sowie ihren Derivaten. Ameisensäure reagiert mit Phenylmagnesiumjodid unter Bildung von Benzaldehyd (Bd. VII, S. 175) (Zelinsky, Ж. **38**, 195). Durch Einw. von überschüssigem Ameisensäureäthylester (Bd. II, S. 19) auf Phenylmagnesiumbromid entstehen Benzaldehyd und Benzhydrol (Masson, *C. r.* **135**, 533; Gattermann, Maffezzoli, *B.* **36**, 4153; Bayer & Co., D. R. P. 157573; *C.* **1905** I, 309). Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Orthoameisensäuretriäthylester (Bd. II, S. 20) führt zu Benzaldehyd-diäthylacetal (Bd. VII, S. 209) (Tschitschibabin, Ж. **35**, 1286; *B.* **37**, 188; vgl. Bodroux, *C. r.* **138**, 93, 700; *Bl.* [3] **31**, 585). Einw. von Chlorameisensäureester s. S. 934. Einw. von N-Methyl-formanilid und von N-Phenyl-formiminoäthyläther s. S. 935. Kaliumacetat setzt sich mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid zu Methyl-diphenylcarbinol (Bd. VI, S. 685) um (Bayer & Co., D. R. P. 166899; *C.* **1906** I, 720). Aus äquimolekularen Mengen Natriumacetat und Phenylmagnesiumbromid erhält man nicht unbeträchtliche Mengen von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) (Salkind, Beburischwili, *B.* **42**, 4501, 4502). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Essigsäureäthylester führt zu Methyldiphenyl-carbinol (Masson, *C. r.* **135**, 533). Aus Acetylchlorid und Phenylmagnesiumbromid erhält man α.α-Diphenyl-äthylen (Bd. V, S. 639) (Tissier, Grignard, *C. r.* **132**, 1184). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Propionsäureester Äthyldiphenylcarbinol (Bd. VI, S. 687) (Ma., *C. r.* **135**, 533), mit Benzoesäuremethylester Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) (Tissier, Grignard, *C. r.* **132**, 1182; Ullmann, Münzhuber, *B.* **36**, 406), mit o-Toluylsäuremethylester (Bistrzycki, Gyr, *B.* **37**, 1248), mit m-Toluylsäurealkylester (Acree, *B.* **37**, 993; *Am.* **33**, 194; Bi., Gyr, *B.* **37**, 1250) und p-Toluylsäuremethylester (Bi., Gyr, *B.* **37**, 663) die entsprechenden Diphenyltolylcarbinole, mit Phenylessigester Diphenylbenzylcarbinol (Bd. VI, S. 721) (Klages, Heilmann, *B.* **37**, 1455). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf α.β-Dibrom-β-phenyl-propionsäure-äthylester (Bd. IX, S. 519) erhält man β.β-Diphenyl-propiophenon (Bd. VII, S. 524) und β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylester (Bd. IX, S. 680) (Kohler, Johnstin, *Am.* **33**, 38, 43). Läßt man auf Zimtsäuremethylester (Bd. IX, S. 581) überschüssiges Phenylmagnesiumbromid einwirken, so entsteht β.β-Diphenyl-propionsäure-methylester und etwas β.β-Diphenyl-propiophenon (Kohler, Heritage, *Am.* **33**, 25). Aus Phenylmagnesiumbromid und überschüssigem Zimtsäuremethylester entstehen in der Kälte γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-β-benzoyl-pentan $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Bd. VII, S. 851) und γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan-β-carbonsäure-methylester $(C_6H_5)_2CH\cdot CH(CO_2\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Bd. X, S. 792); wurde das Reaktionsgemisch vor dem Zersetzen mit Eiswasser längere Zeit gekocht, so konnte eine geringe Menge von α-Oxy-γ-oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-β-benzhydrylpentan $(C_6H_5)_2CH\cdot CH[C(C_6H_5)_2\cdot OH]\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ (Bd. VIII, S. 225) erhalten werden (Ko., He., *Am.* **34**, 577). Reaktion mit Zimtsäurechlorid: Ko., He., *Am.* **33**, 30. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf ca. 1 Mol.-Gew. Zimtsäure-äthylanilid (Bd. XII, S. 279) entsteht fast ausschließlich β.β-Diphenyl-propionsäure-äthylanilid (Bd. XII, S. 281) (Ko., He., *Am.* **33**, 32). Bei der Einw. auf Zimtsäurenitril (Bd. IX, S. 589) entsteht Benzal-

acetophenon (Bd. VII, S. 478) (Ko., *Am.* **35**, 403). Phenylmagnesiumbromid liefert mit α-Brom-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 600) α-Brom-β.β-diphenyl-propiophenon (Bd. VII, S. 525) und α-Brom-β.β-diphenyl-propionsäure-äthylester, der mit alkoh. Kali in β-Phenyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 699) übergeführt wurde (Ko., JOHNSTIN, *Am.* **33**, 39). Gibt bei der Reaktion mit α-Methyl-zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 616) α-Benzal-propiophenon $C_6H_5·CH:C(CH_3)·CO·C_6H_5$ (Bd. VII, S. 490) und β.β-Diphenyl-isobutyrophenon $(C_6H_5)_2CH·CH(CH_3)·CO·C_6H_5$ (Bd. VII, S. 527) (Ko., *Am.* **36**, 532). Liefert mit α-Phenyl-zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 692) eine krystallinische Verbindung $(C_6H_5)_2CH·C(C_6H_5):C(O·CH_3)(O·MgBr)$, bei deren Zersetzung durch Wasser α.β.β-Triphenyl-propionsäure-methylester (Bd. IX, S. 715) entsteht (Ko., HE., *Am.* **33**, 154); mit α-Phenyl-zimtsäure-phenylester (Bd. IX, S. 692) entsteht α.β.β-Triphenyl-propiophenon $(C_6H_5)_2CH·CH(C_6H_5)·CO·C_6H_5$ (Bd. VII, S. 545) (Ko., HE., *Am.* **34**, 570), mit α-Phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 692) Benzaldesoxybenzoin (Bd. VII, S. 531) und α.β.β-Triphenyl-propionitril (Bd. IX, S. 715) (Ko., *Am.* **35**, 400). Phenylmagnesiumbromid liefert mit β-Phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 699) β-Phenyl-chalkon (Bd. VII, S. 531) (Ko., *Am.* **35**, 403).

Phenylmagnesiumbromid liefert mit Oxalsäuredimethylester (VALEUR, *C. r.* **136**, 694; *Bl.* [3] **29**, 684) oder Oxalsäurediäthylester (VALEUR, *C. r.* **139**, 480; *Bl.* [3] **31**, 1218; vgl. DILTHEY, LAST, *B.* **37**, 2640, 3775; ACREE, *Am.* **33**, 190) Benzpinakon (Bd. VI, S. 1058). Gibt man zu 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid allmählich unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541), so wird fast ausschließlich Benzilsäureäthylester (Bd. X, S. 345) gewonnen (GRIGNARD, *C. r.* **136**, 1201; *Bl.* [3] **29**, 949). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) Diphenyl-phenacyl-carbinol (Bd. VIII, S. 213) (DILTHEY, LAST, *B.* **37**, 2640). Liefert mit Bernsteinsäurediäthylester (Bd. II, S. 609) α.α.α'.α'-Tetra-phenyl-tetramethylenglykol (Bd. VI, S. 1059) (VALEUR, *C. r.* **136**, 694; *Bl.* [3] **29**, 685; DILTHEY, LAST, *B.* **37**, 2641; ACREE, *Am.* **33**, 191). Dieselbe Verbindung erhält man auch bei der Einw. von Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) auf Phenylmagnesiumbromid (HOUBEN, HAHN, *B.* **41**, 1582). Mit Glutarsäuredimethylester (Bd. II, S. 633) werden α.α-Diphenyl-δ-benzoyl-α-butylen $(C_6H_5)_2C:CH·CH_2·CH_2·CO·C_6H_5$ (Bd. VII, S. 535) und δ.δ-Diphenyl-γ-butylen-α-carbonsäure-methylester $(C_6H_5)_2C:CH·CH_2·CH_2·CO_2·CH_3$ (Bd. IX, S. 703) erhalten (FECHT, *B.* **41**, 2985). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Cyancampholsäure-methylester (Bd. IX, S. 767) Benzoylcampholsäuremethylester

$$\begin{array}{l} C_6H_5·CO·CH_2·HC·C(CH_3)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad H_2C - CH_2 \end{array} \!\!\!> C(CH_3)·CO_2·CH_3$$

(Bd. X, S. 740) (HALLER, WEIMANN, *C. r.* **144**, 299). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Phthalsäuredimethylester (Bd. IX, S. 797) können je nach den Bedingungen 2-Benzoyl-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 748), 3.3-Diphenyl-phthalid (Syst. No. 2471), 2-Benzoyl-triphenylcarbinol bezw. 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-phthalan (Syst. No. 2395) und geringe Mengen 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) erhalten werden (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 254; *Bl.* [3] **35**, 554). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Phthalsäurediäthylester auf 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid wird als Hauptprodukt ms.ms-Diphenyl-anthron (Bd. VII, S. 547) gewonnen (HEWITT, STEINBERG, *Chem. N.* **105** [1912], 271; BARNETT, COOK, NIXON, *Soc.* **1927**, 506, 510; vgl. SHIBATA, *Soc.* **95**, 1453). Die Reaktion von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid führt zu 2-Benzoyl-benzoesäure (Bd. X, S. 747) (PICKLES, WEIZMANN, *Chem. N.* **90**, 276); mit 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid werden 3.3-Diphenyl-phthalid und etwas 1.2-Dibenzoyl-benzol gewonnen (BAUER, *B.* **38**, 240; *Ar.* **247**, 221). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Terephthalsäuredimethylester (Bd. IX, S. 843) ω.ω.ω'.ω'-Tetraphenyl-p-xylylenglykol (Bd. VI, S. 1067) (THIELE, BALHORN, *B.* **37**, 1468; ULLMANN, SCHLAEPFER, *B.* **37**, 2001). Gibt mit Benzalmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 892) Benzhydrylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 935) (KOHLER, *Am.* **34**, 134). Liefert mit α-Cyan-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 894) β.β-Diphenyl-α-cyan-propionsäure-äthylester (Bd. IX, S. 935) (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 339). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester (Bd. IX, S. 927) führt zu ω.ω'-Dioxy-ω.ω.ω'.ω'-tetraphenyl-p.p-ditolyl (Bd. VI, S. 1067) (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **40**, 1812).

Bei der Einw. von trocknem Kohlendioxyd auf Phenylmagnesiumjodid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur erhält man reichliche Mengen von Benzoesäure (ZELINSKY, *B.* **35**, 2693). Fast ausschließlich Benzoesäure entsteht auch, wenn man trocknes Kohlendioxyd auf Phenylmagnesiumbromid in absol. Äther unter Eiskühlung bei Ausschluß jeder Spur Feuchtigkeit einwirken läßt (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 2522; R. MEYER, TÖGEL, *A.* **347**, 56, 61). Über Nebenprodukte, die bei der Einw. von Kohlendioxyd auf Phenylmagnesiumbromid unter Abänderung der Versuchsbedingungen erhalten werden können, s. SCHROETER, *B.* **36**, 3005; **40**, 1584; R. M., TÖ., *A.* **347**, 58; BOYD, HATT, *Soc.* **1927**, 904; BLICKE, *Am. Soc.* **49** [1927], 2843; GILMAN, JOHN, *R.* **49** [1930], 1172. Phenylmagnesiumbromid läßt sich bei Einw. auf Kohlensäurediäthylester (Bd. III, S. 5) in Benzoesäureäthylester überführen (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **38**, 562). Bei der Einw. von Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) auf Phenylmagnesiumbromid werden Benzoesäureäthylester und Triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 713) erhalten (HOUBEN, *B.* **36**, 3087). Die Einw. von Phosgen (Bd. III, S. 13)

auf Phenylmagnesiumbromid führt zu Triphenylcarbinol (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 1588). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Kohlenoxysulfid (Bd. III, S. 131) Thiobenzoesäure (Bd. IX, S. 419) und Triphenylcarbinol (WEIGERT, *B.* **36**, 1010); mit Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197) wird Dithiobenzoesäure (Bd. IX, S. 427) erhalten (HOUBEN, POHL, *B.* **39**, 3224). Einw. von Methylsenföl auf Phenylmagnesiumbromid s. unten. Die Reaktion zwischen Phenylmagnesiumbromid und Glykolsäureäthylester (Bd. III, S. 236) führt zu *a.a*-Diphenyl-äthylenglykol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. VI, S. 1008) (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 2063; TIFFENEAU, *C. r.* **142**, 1538; *A. ch.* [8] **10**, 344). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Äthoxyessigsäureäthylester (Bd. III, S. 236) resultiert *a.a*-Diphenyl-äthylenglykol-*a'*-äthyläther (Bd. VI, S. 1009) (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; *Bl.* [3] **31**, 304; So., *A. ch.* [8] **9**, 527; BE., So., D. R. P. 177615; *C.* **1906** II, 1791). In analoger Weise erhält man mit Phenoxyessigsäureäthylester (Bd. VI, S. 162) *a.a*-Diphenyl-äthylenglykol-*a'*-phenyläther (Bd. VI, S. 1009) (STOERMER, *B.* **39**, 2291, 2294). Milchsäureäthylester (Bd. III, S. 280) läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in *a.a*-Diphenyl-propylenglykol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (Bd. VI, S. 1011) überführen (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *C. r.* **143**, 127; STOERMER, RIEBEL, *B.* **39**, 2302). Salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 70) liefert beim Behandeln mit 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid 2-Oxy-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1043) (BAEYER, *A.* **354**, 167). Bei der Einw. von Phenyläthersalicylsäure-methylester (Bd. X, S. 72) auf Phenylmagnesiumbromid entsteht 2-Phenoxy-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1043) (ULLMANN, ENGI, *B.* **37**, 2376). Mit Anissäuremethylester (Bd. X, S. 159) wird 4-Methoxy-triphenylcarbinol (Bd. VI, S. 1044) erhalten (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3027). Phenylmagnesiumbromid liefert mit [Rechtsmandelsäure]-amid (Bd. X, S. 193) d-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) (WREN, *Soc.* **95**, 1584; analog wurden l-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **93**, 313; WR., *Soc.* **95**, 1597) und dl-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) (MC K., WR.) hergestellt. Phenylmagnesiumbromid reagiert mit Mandelsäuremethylester (Bd. X, S. 202) unter Bildung von *a.a.a'*-Triphenyl-äthylenglykol (Bd. VI, S. 1046) (ACREE, *B.* **37**, 2763). Liefert mit Benzilsäuremethylester (Bd. X, S. 344) Benzpinakon (Bd. VI, S. 1058) (ACREE, *B.* **37**, 2761). Gibt mit Weinsäuredimethylester (Bd. III, S. 510) *a.a.a'.a'*-Tetraphenyl-erythrit $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (Bd. VI, S. 1183) (FRANKLAND, TWISS, *Soc.* **85**, 1666).

Durch Behandlung von Lävulinsäureäthylester (Bd. III, S. 675) mit Phenylmagnesiumbromid, Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali und Ansäuern der Lösung wird *γ*-Phenyl-*γ*-valerolacton $\begin{matrix} H_2C\text{---}CH_2 \\ OC\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2463) erhalten; daneben entsteht 2-Methyl-2.5.5-triphenyl-furantetrahydrid $\begin{matrix} H_2C\text{---}CH_2 \\ (C_6H_5)_2C\cdot O\cdot C(CH_3)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2374) (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 629; *A. ch.* [7] **27**, 562, 574). Liefert mit 3-Cyan-campher (Bd. X, S. 646) 3-[*a*-Imino-benzyl]-campher $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CO \\ CH\cdot C(:NH)\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Bd. VII, S. 737) (FORSTER, JUDD, *Soc.* **87**, 372). 2-Benzoyl-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 748) läßt sich durch einen großen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in 2-Benzoyl-triphenylcarbinol bezw. 3-Oxy-1.1.3-triphenyl-phthalan (Syst. No. 2395) überführen; bei der Einw. von geringeren Mengen Phenylmagnesiumbromid auf den Ester entstehen 3.3-Diphenyl-phthalid (Syst. No. 2471) und wenig 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 255; *Bl.* [3] **35**, 554).

Beispiele für die Einwirkung von Aminen, Amino-oxo-Verbindungen und Amino-carbonsäuren sowie ihren Derivaten. Phenylmagnesiumbromid läßt sich durch Reaktion mit Methylisocyanid $CH_3\cdot NC$ (Bd. IV, S. 56) in Benzaldehyd überführen (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 875). Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Methylsenföl (Bd. IV, S. 77) führt zu Thiobenzoesäure-methylamid (Bd. IX, S. 425) (SACHS, LOEVY, *B.* **37**, 877). Phenylmagnesiumhaloid gibt mit Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) *a*-Anilino-diphenylmethan (Bd. XII, S. 1324) (BUSCH, *B.* **37**, 2693; B., RINCK, *B.* **38**, 1767). Durch Einw. von N-Methyl-formanilid $C_6H_5\cdot N(CH_3)\cdot CHO$ (Bd. XII, S. 234) (BOUVEAULT, *C. r.* **137**, 989; *Bl.* [3] **31**, 1327) oder N-Phenyl-formiminoäthyläther (Bd. XII, S. 235) (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275) auf Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Säure entsteht Benzaldehyd. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf N-Phenyl-benzimino-methyläther (Bd. XII, S. 271) in 100° heißer Toluollösung entsteht Benzophenon-anil (Bd. XII, S. 201) (MARQUIS, *C. r.* **142**, 712). Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) läßt sich durch Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid in N.N'-Diphenyl-benzamidin (Bd. XII, S. 273) überführen (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4297). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) ein krystallinisches Additionsprodukt, das mit verd. Schwefelsäure Thiobenzanilid (Bd. XII, S. 269) liefert (SACHS, LOEVY, *B.* **36**, 587). Läßt man 2 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid auf 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) in Äther unter Kühlung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt

mit Eis und verd. Schwefelsäure, so erhält man 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) (F. SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1742; F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 512). Bringt man 4 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid mit 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) in Äther zur Reaktion, erhitzt nach dem Abdestillieren des Äthers das Reaktionsprodukt auf 110° und zersetzt dann mit Eis und Schwefelsäure, so erhält man 4-Dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XII, S. 1342) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 523). 4-Amino-benzophenon (Bd. XIV, S. 81) läßt sich durch Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in dimeres Anhydro-[4-amino-triphenylcarbinol] $C_{38}H_{30}N_2$ (Bd. XIII, S. 740) überführen (BAEYER, VILLIGER, *B.* **36**, 2794). Die Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Aminoessigsäureäthylester (Bd. IV, S. 340) führt zu Aminomethyl-diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot NH_2$ (Bd. XIII, S. 713) (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **38**, 1687). Die Reaktion mit Diäthylaminoessigester (Bd. IV, S. 350) führt zu Diäthylaminomethyl-diphenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 713) (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 812). Behandelt man 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester (Bd. XIV, S. 392) mit Phenylmagnesiumbromid, so erhält man 3-Dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 739) (BAEYER, *A.* **354**, 175). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Asparaginsäure-diäthylester (Bd. IV, S. 484) führt zu β-Amino-$\alpha.\alpha.\alpha'.\alpha'$-tetraphenyltetramethylenglykol $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2\cdot C(OH)(C_6H_5)_2$ (Bd. XIII, S. 825) (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 4345). Bei der Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid auf 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester (Bd. XIV, S. 662) resultiert 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bezw. 3-Oxy-1.1-diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan (Bd. XIV, S. 244) (PÉRARD, *C. r.* **143**, 237; **146**, 935; *A. ch.* [9] **7** [1917], 360).

Die Einwirkung von N-Phenyl-hydroxylamin (Bd. XV, S. 2) auf Phenylmagnesiumbromid führt zur Bildung von Triphenylhydrazin (Bd. XV, S. 125) (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2100). Phenylmagnesiumbromid liefert mit N-[4-Chlor-phenyl]-hydroxylamin (Bd. XV, S. 10) 4.4'-Dichlor-azobenzol (S. 36) (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2102).

Beispiel für die Einwirkung einer C-Silicium-Verbindung. Phenylmagnesiumbromid liefert mit Äthylsiliciumtrichlorid (Bd. IV, S. 630) Äthylphenylsiliciumdichlorid (S. 909) (KIPPING, *Soc.* **91**, 215).

Beispiele für die Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Epichlorhydrin $\underbrace{CH_2—CH}_{O}\cdot CH_2Cl$ (Syst. No. 2362) entstehen γ-Chlor-β-oxy-α-phenyl-propan (Bd. VI, S. 503), γ-Chlor-α-brom-β-oxy-propan (Bd. I, S. 365) und ein Phenylchlorpropylen, dessen Dibromid bei 98° schmilzt (FOURNEAU, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **1**, 1229; RIEDEL, D. R. P. 183361; *C.* **1907** I, 1607; vgl. TAPIA, HERNÁNDEZ, *C.* **1930** II, 1697). Phthalid (Syst. No. 2463) liefert mit Phenylmagnesiumbromid 2-Oxymethyl-triphenyl-carbinol (Bd. VI, S. 1046) (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1464; *Bl.* [3] **35**, 567). Aus äquimolekularen Mengen Phenylmagnesiumbromid und Cumarin (Syst. No. 2464) wurden 2-Oxy-2.4-diphenyl-chroman $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH_2\\ O\text{———}C(OH)\cdot C_6H_5\end{matrix}$ (in Bd. VI, S. 1050 auf Grund der früheren Formulierung als Diphenyl-[2-oxy-styryl]-carbinol beschrieben) und 2.2-Diphenyl-[1.2-chromen] $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH{=}CH\\ O\text{—}C(C_6H_5)_2\end{matrix}$ erhalten (HOUBEN, *B.* **37**, 496; vgl. LÖWENBEIN, PONGRÁCZ, SPIESS, *B.* **57** [1924], 1519, 1524). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid auf 2 Mol.-Gew. Cumarin in äther. Lösung und Behandlung des Reaktionsproduktes nach Abdestillieren des Äthers mit konz. Salzsäure gewinnt man 2-Phenyl-benzopyryliumchlorid (Syst. No. 2389) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 305; vgl. *A.* **364**, 33). Phenylmagnesiumbromid gibt mit Xanthon (Syst. No. 2467) 9-Oxy-9-phenyl-xanthen (Syst. No. 2392) (ULLMANN, ENGI, *B.* **37**, 2370; BÜNZLY, DECKER, *B.* **37**, 2933; GOMBERG, CONE, *A.* **370**, 153). Analog verläuft die Reaktion mit Thioxanthon (B., D., *B.* **37**, 2936). Aus Phenylmagnesiumbromid und Cöroxonol-äthyläther (Formel I) (Syst. No. 2519) wird 10-Phenyl-cöroxen (Formel II) (Syst. No. 2377) erhalten (DECKER, SASSU, *A.* **348**, 229, 231). Einw. von Bernsteinsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid auf Phenylmagnesiumbromid s. S. 934. Phenylmagnesiumbromid gibt mit Tetraacetyl-d-galactonsäurelacton (Syst. No. 2568) $\omega.\omega$-Diphenyl-d-galaktohexit (Bd. VI, S. 1204) und eine bei 93—97° schmelzende krystallinische Substanz (PAAL, WEIDENKAFF, *B.* **39**, 2830). Bei der Einw. auf das aus d-Glykonsäure und Essigsäureanhydrid entstehende Gemisch von Triacetyl- und Tetraacetyl-d-glykonsäurelacton werden $\omega.\omega$-Diphenyl-d-sorbit (Bd. VI, S. 1204) und Methylphenylcarbinol (Bd. VI, S. 475) gewonnen (PAAL, HÖRNSTEIN, *B.* **39**, 1363, 2825). Phenylmagnesiumbromid liefert mit Brenzschleimsäure-äthylester

I. $C_2H_5\cdot O$ C CO O   II. C $C\cdot C_6H_5$ O

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw.. Bd. III/IV, S. 602.

(Syst. No. 2574) 2-[α-Oxy-benzhydryl]-furan $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HC\cdot O\cdot C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 2390); analog erhält man mit Furan-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Dehydroschleimsäure-diäthylester, Syst. No. 2595) 2.5-Bis-[α-oxy-benzhydryl]-furan $\begin{matrix} HC\text{——}CH \\ HO\cdot(C_6H_5)_2C\cdot C\cdot O\cdot C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 2412) (HALE, MC NALLY, PATER, *Am.* **35**, 70, 74). Die Reaktion von 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid, gelöst in Äther, mit 2 Mol.-Gew. Pyridin führt zu der Verbindung $2C_5H_5N + C_6H_5\cdot MgBr + (C_2H_5)_2O$ (Syst. No. 3051) (ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 105; *G.* **34** II, 426). Phenylmagnesiumbromid liefert Additionsprodukte mit 1, 2 und 3 Mol.-Gew. Chinolin (Syst. No. 3077) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **37**, 3091; ODDO, *R. A. L.* [5] **13** II, 106; **16** I, 413; *G.* **34** II, 428; **37** I, 514); bei der Einw. von 4 Mol.-Gew. Chinolin auf 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid werden ein gelbgrünes viscoses Öl und ein leicht zersetzliches, nicht näher untersuchtes festes Produkt gewonnen (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 417, 418; *G.* **37** I, 519). Bei gleichzeitiger Einw. von 1 Mol.-Gew. Pyridin und 1 Mol.-Gew. Chinolin auf Phenylmagnesiumbromid wird ein Reaktionsprodukt erhalten, das bei der Zersetzung mit Wasser neben anderen Produkten 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) liefert (O., *R. A. L.* [5] **16** I, 418, 544; *G.* **37** I, 520, 575). Mit Chinolinjodmethylat (Syst. No. 3077) entsteht 1-Methyl-2-phenyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 3088) (FREUND, *B.* **37**, 4668). Phenylmagnesiumbromid gibt mit 10-Methyl-acridon (Syst. No. 3187) 9-Oxy-10-methyl-9-phenyl-acridin-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 3092) (BÜNZLY, DECKER, *B.* **37**, 575). Die Einw. von Phthalimid (Syst. No. 3207) auf Phenylmagnesiumbromid führt zu 2-Benzoyl-benzoesäure-amid bezw. 3-Oxy-3-phenyl-phthalimidin (Bd. X, S. 749) (BÉIS, *C. r.* **139**, 62). In analoger Weise erhält man mit N-Äthyl-phthalimid (Syst. No. 3210) 2-Benzoyl-benzoesäure-äthylamid bezw. 3-Oxy-2-äthyl-3-phenyl-phthalimidin (Bd. X, S. 750) (SACHS, LUDWIG, *B.* **37**, 388). Aus N-Phenyl-phthalimid (Syst. No. 3210) und Phenylmagnesiumbromid wurden 2-Benzoyl-benzoesäure-anilid bezw. 3-Oxy-2.3-diphenyl-phthalimidin (Bd. XII, S. 524) und 1.2-Dibenzoyl-benzol (Bd. VII, S. 828) gewonnen (BÉIS, *C. r.* **143**, 432). Die Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Cinchoninsäureäthylester (Syst. No. 3257) führt zu Phenyl-[γ-chinolyl]-keton (Syst. No. 3189) und Diphenyl-[γ-chinolyl]-carbinol (Syst. No. 3122) (REMFRY, DECKER, *B.* **41**, 1007). Reaktion von Phenylmagnesiumbromid mit Indigo (Syst. No. 3599): SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **42**, 1565. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Benzonitriloxyd $C_6H_5\cdot C\overset{\frown}{=}N$ (über O) bezw. $C_6H_5\cdot C\vdots N\colon O$ (Syst. No. 4195) kann Benzophenon-oxim (Bd. VII, S. 416) erhalten werden (WIELAND, *B.* **40**, 1673). Phenylmagnesiumbromid reagiert mit N-Methyl-saccharin (Syst. No. 4277) unter Bildung von Triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)-methylamid (Bd. XI, S. 294) (SACHS, V. WOLFF, LUDWIG, *B.* **37**, 3267). Analog reagiert N-Äthyl-saccharin (SA., LU., *B.* **37**, 390; SA., V. WOLFF, LU., *B.* **37**, 3262). Salzsaures Kotarnin (Syst. No. 4426) gibt mit Phenylmagnesiumjodid Phenyl-

I. $H_2C\langle {}^{O}_{O} \rangle$ … $CH_2\cdot CH_2$ … $CH\cdot N\cdot CH_3$, $CH_3\cdot O$, C_6H_5

II. O, O, CH_2 … $CH=C$ … $CH_3\cdot O$ … CH … N … CH_2 … CH_2, $CH_3\cdot O$, C_6H_5

hydrokotarnin (Formel I) (Syst. No. 4429) (FREUND, *B.* **37**, 3334; FR., REITZ, *B.* **39**, 2230). Salzsaures Berberin (Syst. No. 4447) liefert mit Phenylmagnesiumbromid Phenyldihydroberberin (Formel II) (Syst. No. 4441) (FREUND, BECK, *B.* **37**, 4678; MERCK, D. R. P. 179212; *C.* **1907** I, 435).

Verbindung von Phenylmagnesiumjodid mit Diäthyläther $C_{10}H_{15}OIMg = C_6H_5\cdot MgI + (C_2H_5)_2O$. — Wärmetönung bei der Zersetzung durch Wasser: TSCHELINZEW, *C. r.* **144**, 88.

Verbindung $C_{36}H_{30}O_2$. *B.* Man läßt 2 Mol.-Gew. Benzalacetophenon auf 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser (KOHLER, *Am.* **29**, 360). — Krystalle (aus Aceton). F: 180°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, siedendem Eisessig; schwer löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in niedrig siedendem Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe.

[4-Chlor-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_5OClMg = C_6H_4Cl\cdot Mg\cdot OH$. Darstellung einer äther. Lösung von [4-Chlor-phenyl]-magnesiumbromid: BODROUX, *C. r.* **136**, 1139; *Bl.* [3] **31**, 26. — Beim Eintragen von Jod in die äther. Lösung von [4-Chlor-phenyl]-magnesiumbromid entsteht 4-Chlor-1-jod-benzol (B., *C. r.* **136**, 1139). Läßt man Schwefel auf eine

äther. Lösung von [4-Chlor-phenyl]-magnesiumbromid einwirken, so werden 4-Chlor-thiophenol (Bd. VI, S. 326) und 4.4'-Dichlor-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 330) erhalten (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 648; *A. ch.* [8] **15**, 18). Selen reagiert mit [4-Chlor-phenyl]-magnesiumbromid unter Bildung von 4-Chlor-selenophenol (Bd. VI, S. 346), 4.4'-Dichlor-diphenyldiselenid (Bd. VI, S. 347) und 4.4'-Dichlor-diphenylselenid (Bd. VI, S. 346) (TABOURY, *Bl.* [3] **35**, 673; *A. ch.* [8] **15**, 36, 41). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf [4-Chlor-phenyl]-magnesiumbromid entstehen 4-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 340) und 4.4'-Dichlor-benzophenon (Bd. VII, S. 420), und zwar wird letzteres Hauptprodukt, wenn Kohlendioxyd in die siedende ätherische Lösung eingeleitet wird, während 4-Chlor-benzoesäure in überwiegender Menge entsteht, wenn mit festem Kohlendioxyd bei —40° gearbeitet wird (BODROUX, *C. r.* **136**, 1139; **137**, 711; *Bl.* [3] **31**, 29).

[3-Brom-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_5OBrMg = C_6H_4Br \cdot Mg \cdot OH$. Beim Eintragen von Jod in die äther. Lösung von [3-Brom-phenyl]-magnesiumbromid entsteht 3-Brom-1-jod-benzol (Bd. V, S. 223) (BODROUX, *C. r.* **136**, 1139).

[4-Brom-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_5OBrMg = C_6H_4Br \cdot Mg \cdot OH$. Darstellung einer äther. Lösung von [4-Brom-phenyl]-magnesiumbromid: BODROUX, *C. r.* **136**, 1138; *Bl.* [3] **31**, 25. — Bei der Einw. von Jod auf [4-Brom-phenyl]-magnesiumbromid entsteht 4-Brom-1-jod-benzol (Bd. V, S. 223) (B., *C. r.* **136**, 1139). Läßt man Schwefel auf [4-Brom-phenyl]-magnesiumbromid einwirken, so werden 4-Brom-thiophenol (Bd. VI, S. 330) und Bis-[4-brom-phenyl]-disulfid (Bd. VI, S. 334) erhalten (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 647; *A. ch.* [8] **15**, 18). Bei der Einw. von Kohlendioxyd auf [4-Brom-phenyl]-magnesiumbromid entsteht 4-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 351) und 4.4'-Dibrom-benzophenon (Bd. VII, S. 423), und zwar wird letzteres Hauptprodukt, wenn Kohlendioxyd in die siedende ätherische Lösung eingeleitet wird, während 4-Brom-benzoesäure in überwiegender Menge entsteht, wenn mit festem Kohlendioxyd bei —40° gearbeitet wird (B., *C. r.* **136**, 1139; **137**, 710; *Bl.* [3] **31**, 26; vgl. JOZITSCH, *Ch. Z.* **27**, 56; HOUBEN, *B.* **38**, 3796).

2. Verbindungen $C_7H_8OMg = C_7H_7 \cdot Mg \cdot OH$.

1. ***o-Tolylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot OH$. Die Einwirkung von Wasser auf o-Tolylmagnesiumbromid führt zu Toluol (SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 68, 71). Die Reaktion mit Sauerstoff liefert o-Kresol (Bd. VI, S. 349) (BODROUX, *C. r.* **136**, 158; *Bl.* [3] **31**, 34). Bei der Einw. von Schwefel auf o-Tolylmagnesiumbromid entsteht Thio-o-kresol (Bd. VI, S. 370) (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 6, 11, 14). o-Tolylmagnesiumbromid liefert mit Fenchon (Bd. VII, S. 96) ein in Äther und Kohlenwasserstoffen unlösliches Additionsprodukt, das beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Fenchon und Toluol zersetzt wird, bei längerem Kochen mit viel Lösungsmittel aber in „tertiäres o-Tolylfenchol" (Bd. VI, S. 593) übergeht (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1612). Reaktion mit Benzophenon: ACREE, *B.* **37**, 993. Läßt sich durch Kohlenoxysulfid in Thio-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 474) überführen (WEIGERT, *B.* **36**, 1012).

Verbindung $C_{33}H_{32}O_5$. *B.* Aus Asarylaldehyd (Bd. VIII, S. 389) und o-Tolylmagnesiumbromid beim Erhitzen (SZÉKI, *C.* **1909** II, 1330). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt bei ca. 85°.

2. ***m-Tolylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot Ac$. m-Tolylmagnesiumjodid gibt mit Borsäuretriisobutylester (Bd. I, S. 377) in Äther m-Tolylbordiisobutylat (S. 921) (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3093). Reaktion von m-Tolylmagnesiumbromid mit Benzophenon: ACREE, *B.* **37**, 993.

3. ***p-Tolylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot OH$ bezw. seine Salze $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot Ac$. Die Einw. von Wasser auf p-Tolylmagnesiumjodid führt zu Toluol (SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 68, 71). Beim Eintragen von fein zerriebenem Jod in die äther. Lösung von p-Tolylmagnesiumbromid entsteht 4-Jod-toluol (BODROUX, *C. r.* **135**, 1351). Die Einw. von Sauerstoff auf p-Tolylmagnesiumbromid liefert p-Kresol (Bd. VI, S. 389) (B., *C. r.* **136**, 158; *Bl.* [3] **31**, 34). Die Reaktion von p-Tolylmagnesiumbromid mit Schwefel liefert Thio-p-kresol (Bd. VI, S. 416) (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 6, 11, 14). p-Tolylmagnesiumbromid gibt bei 3-stdg. Kochen seiner äther. Lösung mit Arsentrioxyd Tri-p-tolyl-arsin (S. 833) (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **41**, 2769); mit Antimontrichlorid erhält man Tri-p-tolylstibin (S. 892) (PFEIFFER, HELLER, *B.* **37**, 4622). p-Tolylmagnesiumbromid liefert mit Dimethylsulfat p-Xylol (WERNER, ZILKENS, *B.* **36**, 2117; HOUBEN, *B.* **36**, 3086). Mit Fenchon (Bd. VII, S. 96) erhält man ein in Äther und Kohlenwasserstoffen unlösliches Additionsprodukt, das beim Behandeln mit Wasser unter Bildung von Fenchon und Toluol zersetzt wird, bei längerem Kochen mit viel Lösungsmittel aber in „tertiäres p-Tolyl-fenchol" (Bd. VI, S. 593) übergeht (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1612). Reaktion mit Benzophenon: ACREE, *B.* **37**, 992. p-Tolylmagnesiumbromid liefert mit $^1/_2$ Mol.-Gew. Benzil (Bd. VII, S. 747) symm. p.p'-Di-

methyl-benzpinakon $[(C_6H_5)(CH_3\cdot C_6H_4)C(OH)-]_2$ (Bd. VI, S. 1060) (ACREE, *B.* **37**, 2762; *Am.* **33**, 189). p-Tolylmagnesiumjodid läßt sich mit p-Toluylsäureester in Tri-p-tolyl-carbinol (Bd. VI, S. 723) überführen (MOTHWURF, *B.* **37**, 3153; TOUSLEY, GOMBERG, *Am. Soc.* **26**, 1517). Bei Einw. von Kohlenoxysulfid auf p-Tolylmagnesiumbromid entstehen Thio-p-toluylsäure (Bd. IX, S. 507) und etwas Tri-p-tolyl-carbinol (Bd. VI, S. 723) (WEIGERT, *B.* **36**, 1011).

4. ***Benzylmagnesiumhydroxyd*** $C_7H_8OMg = C_6H_5\cdot CH_2\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $C_6H_5\cdot CH_2\cdot Mg\cdot Ac$. Darstellung einer äther. Lösung von Benzylmagnesiumchlorid: HELL, *B.* **37**, 455; **38**, 1682; KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1449; KLAGES, *B.* **38**, 2220 Anm. 5; BAYER & Co., D. R. P. 154658; *C.* **1904** II, 1355; HESSE, D. R. P. 189476; *C.* **1908** I, 685. — Bei der Einw. von Sauerstoff auf Benzylmagnesiumchlorid erhält man reichlich Benzylalkohol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **29**, 1053). Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid entstehen Tribenzylphosphinoxyd (S. 786) und Dibenzylphosphinigsäure (S. 796) (SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675). Einw. von Arsentrioxyd auf Benzylmagnesiumchlorid: SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **41**, 2769; vgl. CHALLENGER, PETERS, *Soc.* **1929**, 2613. Einw. von Kohlendioxyd s. S. 940. Liefert mit Siliciumtetrachlorid Benzylorthosiliconsäure-trichlorid (S. 912) (MELZER, *B.* **41**, 3393). Gibt mit Borsäuretriisobutylester (Bd. I, S. 377) Benzylbordiisobutylat (S. 922) (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3094). Liefert mit Linalool (Bd. I, S. 460) eine Verbindung, die durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Linalylacetat (Bd. II, S. 141) übergeführt wird (HOUBEN, D. R. P. 162863; *C.* **1905** II, 1060; *B.* **39**, 1737, 1743). Benzylmagnesiumchlorid liefert bei der Einw. auf [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther (Bd. VI, S. 142) bei 100° Phenol, Benzylalkohol und eine geringe Menge Phenyl-[γ-phenyl-propyl]-äther (Bd. VI, S. 504) (GRIGNARD, *C. r.* **138**, 1049). Bei der Einw. von Polyoxymethylen (Bd. I, S. 566) auf Benzylmagnesiumchlorid entsteht o-Tolubenzylalkohol (Bd. VI, S. 484) (TIFFENEAU, DELANGE, *C. r.* **137**, 574; vgl. TSCHITSCHIBABIN, *B.* **42**, 3473). Mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) erhält man Methyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 503) (TI., DE.). Aus Benzylmagnesiumchlorid und Bromdimethyläther (Bd. I, S. 582) erhielt HAMONET (*C. r.* **138**, 814) Methyl-β-phenäthyl-äther (Bd. VI, S. 479). BAYER & Co. (D. R. P. 154658) dagegen erhielten aus Benzylmagnesiumchlorid und Chlordimethyläther (Bd. I, S. 580) Methyl-o-tolubenzyl-äther (Bd. VI, S. 484). Analog reagierten andere Halogenmethyl-alkyl-äther (B. & Co.)[1]). Benzylmagnesiumhaloid liefert mit Aceton Dimethyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 523) (GRIGNARD, *C. r.* **130**, 1324; *C.* **1901** II, 623; *A. ch.* [7] **24**, 472; TI., DE.). Benzylmagnesiumbromid gibt mit Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) δ-Oxy-β.δ-dimethyl-ε-phenyl-β-amylen (Bd. VI, S. 584) $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH{:}C(CH_3)_2$, mit Phoron (Bd. I, S. 751) δ-Oxy-β.ζ-dimethyl-δ-benzyl-β.ε-heptadien $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(OH)[CH{:}C(CH_3)_2]_2$ (Bd. VI, S. 591) (v. FELLENBERG, *B.* **39**, 2064). Über ein aus Benzylmagnesiumhaloid und Pulegon (Bd. VII, S. 81) entstehendes Produkt vgl. ZELINSKY, D. R. P. 202720; *C.* **1908** II, 1837. Benzylmagnesiumchlorid liefert mit Fenchon (Bd. VII, S. 96) „tertiäres Benzyl-fenchol" (Bd. VI, S. 592) (LEROIDE, *C. r.* **148**, 1612), mit Campher (Bd. VII, S. 101) „tertiäres Benzylborneol" (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 680). Gibt mit Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) in Äther neben Phenyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 683) (HELL, *B.* **37**, 456; BACON, *C.* **1908** II, 794) Verbindungen, aus denen bei der Oxydation Benzoesäure, o-Benzoyl-benzoesäure, Spuren von p-Benzoyl-benzoesäure und Anthrachinon entstehen (TSCHITSCHIBABIN, Ж. **41**, 1123; *B.* **42**, 3474; vgl. SCHMIDLIN, GARCIA-BANÙS, *B.* **45** [1912], 3196). Bei Einw. von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) auf Benzylmagnesiumchlorid erhält man Bis-[α.β-diphenyl-äthyl]-amin (Bd. XII, S. 1327), neben α.β-Diphenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1326) (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 12). Die Einw. von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) auf Benzylmagnesiumchlorid führt zu Methyl-phenyl-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 687) (HELL, *B.* **37**, 457). Cinnamalaceton (Bd. VII, S. 390) liefert mit Benzylmagnesiumchlorid β-Methyl-α.ζ-diphenyl-α.γ.ε-hexatrien (Bd. V, S. 691) (BAUER, *B.* **38**, 690). Benzylmagnesiumchlorid gibt mit Benzophenon (Bd. VII, S. 410) Diphenylbenzylcarbinol (Bd. VI, S. 721) und α-Phenyl-stilben (Bd. V, S. 722) (HELL, WIEGANDT, *B.* **37**, 1429). Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Fluorenon (Bd. VII, S. 465) erhält man ms-Benzyl-fluorenol (Bd. VI, S. 726) (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4108). Aus Benzylmagnesiumchlorid und Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) wird 4-Methoxy-stilben (Bd. VI, S. 693) erhalten (HELL, *B.* **37**, 457); analog verläuft die Reaktion mit Piperonal (Syst. No. 2742) (HELL, WIEGANDT, *B.* **37**, 1431). Die Reaktion von Benzylmagnesiumhaloid mit Ameisensäure (HOUBEN, *Ch. Z.* **29**, 667) oder mit Ameisensäuremethylester (BAYER & Co., D. R. P. 157573; *C.* **1905** I, 309) führt zu Phenylacetaldehyd (Bd. VII, S. 292). Mit Orthoameisensäure-triäthylester (Bd. II, S. 20) erhält man je nach den Versuchsbedingungen Phenylacetaldehyd (BODROUX, *C. r.* **138**, 94, 700; *Bl.* [3] **31**, 585) oder sein Diäthylacetal (Bd. VII, S. 293) (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 188). Einw. von Chlorameisensäureester s. S. 940. Butyronitril (Bd. II, S. 275) gibt mit Benzylmagnesiumchlorid Propylbenzylketon (Bd. VII, S. 328) (BLAISE, *C. r.* **133**, 1218). Benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 110) reagiert mit Benzylmagnesiumchlorid unter Bildung von

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BOTTOMLEY, LAPWORTH, WALTON, *Soc.* **1930**, 2215.

Phenyldibenzylcarbinol (Bd. VI, S. 723) (KLAGES, HEILMANN, *B.* **37**, 1456). Aus Benzylmagnesiumchlorid und Phthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 798) erhält man 1.1-Dibenzyl-3-benzal-phthalan (Syst. No. 2377) und 3.3-Dibenzyl-phthalid (Syst. No. 2471) (SHIBATA, *Soc.* **95**, 1454). Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf α-Cyan-zimtsäureäthylester (F: 51°) (Bd. IX, S. 894) und Kochen des in üblicher Weise isolierten Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali erhält man das Monoamid der β-Phenyl-β-benzyl-isobernsteinsäure (Bd. IX, S. 939) (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 354). Die Einw. von Kohlendioxyd auf Benzylmagnesiumhaloid führt zu Phenylessigsäure (Bd. IX, S. 431) (HOUBEN, KESSELKAUL, *B.* **35**, 2523; ZELINSKY, *Ch. Z.* **1902**, 531; *B.* **35**, 2694; TIFFENEAU, DELANGE, *C. r.* **137**, 574). Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) liefert mit Benzylmagnesiumchlorid Tribenzylcarbinol (Bd. VI, S. 723), neben Phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 434) (HOUBEN, *B.* **36**, 3089). Benzylmagnesiumchlorid reagiert mit Ameisensäure-diäthylamid (Bd. IV, S. 109) unter Bildung von Phenylacetaldehyd (BOUVEAULT, *C. r.* **137**, 989; *Bl.* [3] **31**, 1327). Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Benzylmagnesiumchlorid erhält man α-Anilino-dibenzyl (Bd. XII, S. 1327) (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1766). Läßt man Benzylmagnesiumchlorid auf N-Phenylbenzimidchlorid (Bd. XII, S. 272) einwirken und verseift das Reaktionsprodukt mittels siedender 10%iger Schwefelsäure, so entsteht Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) (MARQUIS, *C. r.* **142**, 713). Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) gibt mit Benzylmagnesiumchlorid N.N'-Diphenylphenylacetamidin (Bd. XII, S. 276) (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4297). Krystallviolett (Bd. XIII, S. 755) liefert mit Benzylmagnesiumchlorid α-Phenyl-β.β.β-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-äthan (Bd. XIII, S. 334) (FREUND, BECK, *B.* **37**, 4679). Beim Behandeln von Benzylmagnesiumchlorid mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) erhält man [4-Dimethylamino-phenyl]-benzyl-carbinol (Bd. XIII, S. 706) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 515). Die Einw. von Cumarin (Syst. No. 2464) auf Benzylmagnesiumchlorid führt zu Benzyl-[2-oxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 195) (HOUBEN, *B.* **37**, 498). Mit Acridinjodmethylat (Syst. No. 3088) erhält man 10-Methyl-9-benzyl-acridin-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 3091) (FREUND, BODE, *B.* **42**, 1755). Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf N-Methyl-α-chinolon (Syst. No. 3184) und Behandlung des mit verd. Schwefelsäure zerlegten Reaktionsproduktes mit Jodkalium erhält man 2-Benzyl-chinolin-jodmethylat (Syst. No 3089) (DECKER, PSCHORR, *B.* **37**, 3400). Analog erhält man mit N-Methyl-isochinolon (Syst. No. 3184) 1-Benzyl-isochinolin-jodmethylat (Syst. No. 3089) (DE., P., *B.* **37**, 3398). Benzylmagnesiumchlorid liefert mit 10-Methyl-acridon (Syst. No. 3187) 10-Methyl-9-benzal-acridindihydrid (Syst. No. 3092) (DE., P., *B.* **37**, 3398).

3. Verbindungen $C_8H_{10}OMg = C_8H_9 \cdot Mg \cdot OH$.

1. ***o-Tolubenzylmagnesiumhydroxyd, o-Xylylmagnesiumhydroxyd*** $C_8H_{10}OMg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$. o-Xylylmagnesiumbromid entsteht in sehr geringer Menge neben viel α.β-Di-o-tolyl-äthan (Bd. V, S. 617) bei der Einw. von Magnesium auf o-Xylylbromid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ (Bd. V, S. 365) in Äther (CARRÉ, *C. r.* **148**, 1109; *Bl.* [4] **5**, 488). — o-Xylylmagnesiumbromid liefert mit Aceton geringe Mengen o-Tolyl-tert.-butylalkohol (Bd. VI, S. 549).

2. ***m-Tolubenzylmagnesiumhydroxyd, m-Xylylmagnesiumhydroxyd*** $C_8H_{10}OMg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Mg \cdot OH$. m-Xylylmagnesiumbromid entsteht neben viel symm. α.β-Di-m-tolyl-äthan (Bd. V, S. 617) aus m-Xylylbromid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Br$ (Bd. V, S. 374) und Magnesium in Äther (CARRÉ, *C. r.* **148**, 1108; *Bl.* [4] **5**, 486). — m-Xylylmagnesiumbromid liefert mit Polyoxymethylen β-m-Tolyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 508). Reagiert analog mit Acetaldehyd und mit Aceton.

3. ***[2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumhydroxyd*** $C_8H_{10}OMg$, s. nebenstehende Formel. [2.5-Dimethyl-phenyl]-magnesiumbromid reagiert mit Schwefel unter Bildung von Thio-p-xylenol (Bd. VI, S. 497) und 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyldisulfid (Bd. VI, S. 498) (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 6, 11, 15).

CH_3
$\cdot Mg \cdot OH$
CH_3

4. Verbindung $C_nH_{2n-9} \cdot Mg \cdot OH$.

[β-Phenyl-propenyl]-magnesiumhydroxyd $C_9H_{10}OMg = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot Mg \cdot OH$. Über Reaktionen des [β-Phenyl-propenyl]-magnesiumbromids s. Bd. V, S. 485, Zeile 19—25 v. o.

5. Verbindung $C_nH_{2n-11} \cdot Mg \cdot OH$.

Phenylacetylenylmagnesiumhydroxyd $C_8H_6OMg = C_6H_5 \cdot C:C \cdot Mg \cdot OH$. Phenylacetylenylmagnesiumbromid s. Bd. V, S. 512.

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

6. Verbindung $C_nH_{2n-13}\cdot Mg\cdot OH$.

α-Naphthylmagnesiumhydroxyd $C_{10}H_8OMg = C_{10}H_7\cdot Mg\cdot OH$. Zur Darstellung von α-Naphthylmagnesiumbromid vgl. ACREE, *B.* **37**, 626; F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 516; WUYTS, *Bl.* [3] **35**, 167; SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 71. — Die Einw. von Wasser auf α-Naphthylmagnesiumbromid führt zu Naphthalin (SP., ST., *Soc.* **93**, 68, 71; SP., *B.* **41**, 2303). Bei der Einw. von Sauerstoff auf α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht α-Naphthol (Bd. VI, S. 596) (BODROUX, *Bl.* [3] **31**, 34). Schwefel liefert mit α-Naphthylmagnesiumbromid Thio-α-naphthol (Bd. VI, S. 621) und α.α-Dinaphthyl-disulfid (Bd. VI, S. 625) (TABOURY, *Bl.* [3] **29**, 762; *C. r.* **138**, 982; *A. ch.* [8] **15**, 5, 11). Behandelt man α-Naphthylmagnesiumbromid in äther. Lösung mit Schwefel und läßt auf das Reaktionsprodukt Acetylchlorid einwirken, so erhält man Thioessigsäure-S-α-naphthylester (Bd. VI, S. 623) (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 25). Analog erhält man unter Verwendung von Benzoylchlorid Thiobenzoesäure-S-α-naphthylester (Bd. IX, S. 422) (TA., *C. r.* **138**, 983; *Bl.* [3] **29**, 764; *A. ch.* [8] **15**, 24, 26). Schwefeldioxyd liefert mit α-Naphthylmagnesiumbromid α-Naphthalinsulfinsäure (Bd. XI, S. 15) (ROSENHEIM, SINGER, *B.* **37**, 2154). Selen gibt mit α-Naphthylmagnesiumbromid Seleno-α-naphthol (Bd. VI, S. 626) und α.α-Dinaphthyldiselenid (Bd. VI, S. 626) (TA., *Bl.* [3] **29**, 763; **35**, 670; *C. r.* **138**, 982; *A. ch.* [8] **15**, 36, 37). Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf α-Naphthylmagnesiumbromid entstehen Di-α-naphthylphosphinigsäure (S. 799) und Tri-α-naphthyl-phosphinoxyd (S. 788) (SAUVAGE, *C. r.* **139**, 675). Einw. von Kohlendioxyd s. unten. Siliciumtetrachlorid gibt mit α-Naphthylmagnesiumbromid α-Naphthylsiliciumtrichlorid (S. 913) (MELZER, *B.* **41**, 3394). — Die Einw. von α-Menaphthylbromid $C_{10}H_7\cdot CH_2Br$ (Bd. V, S. 567) auf α-Naphthylmagnesiumbromid liefert α.α-Dinaphthyl (Bd. V, S. 725) (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2389). Bei Einw. von Di-α-naphthyl-chlormethan (Bd. V, S. 728) auf α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht α.α.β.β-Tetra-[naphthyl-(1)]-äthan (Bd. V, S. 764) (SCHM., MASS., *B.* **42**, 2384). Bei der Einw. von Azidobenzol (Bd. V, S. 276) auf α-Naphthylmagnesiumbromid bildet sich Phenyl-α-naphthyl-triazen (S. 716) (DIMROTH, EBLE, GRUHL, *B.* **40**, 2400). Orthokieselsäuretetraäthylester (Bd. I, S. 334) liefert mit α-Naphthylmagnesiumbromid α-Naphthylorthosiliconsäure-triäthylester (S. 913) (KHOTINSKY, SEREGENKOFF, *B.* **41**, 2951). Aus α-Naphthylmagnesiumbromid und Glykolchlorhydrin erhält man β-[Naphthyl-(1)]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 668) (GRIGNARD, *C. r.* **141**, 45; *A. ch.* [8] **10**, 30; D.R.P. 164883; *C.* **1905** II, 1751). α-Naphthylmagnesiumbromid reagiert mit Diphenyldisulfid unter Bildung von Phenyl-α-naphthyl-sulfid (Bd. VI, S. 622) und Thiophenol (Bd. VI, S. 294) (WUYTS, *Bl.* [3] **35**, 167). Liefert mit α.β-Dichlor-diäthyläther (Bd. I, S. 612) β-Chlor-α-äthoxy-α-[naphthyl-(1)]-äthan (Bd. VI, S. 668) (HOUBEN, FÜHRER, *B.* **40**, 4999). Gibt mit Benzaldehyd Phenyl-α-naphthyl-carbinol (Bd. VI, S. 710) (ACREE, *B.* **37**, 2757). Bei Einw. von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) auf α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht [Phenyl-α-naphthyl-carbin]-amin (Bd. XII, S. 1340) neben Isoamarin (Syst. No. 3491) (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 15). Bringt man α-Naphthylmagnesiumbromid mit α-Benzaldoxim (Bd. VII, S. 218) zur Reaktion und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure, so treten neben Naphthalin α-Naphthylamin und Benzaldehyd auf (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 2097). Acetophenon (Bd. VII, S. 271) gibt mit α-Naphthylmagnesiumbromid α-Phenyl-α-[naphthyl-(1)]-äthylen (Bd. V, S. 697) (STOERMER, SIMON, *B.* **37**, 4167). Die Reaktion von α-Naphthylmagnesiumbromid mit Benzophenon (Bd. VII, S. 410) führt zu Diphenyl-α-naphthyl-carbinol (Bd. VI, S. 729) (ACREE, *B.* **37**, 627, 2756). α-Naphthylmagnesiumbromid liefert mit Fluorenon (Bd. VII, S. 465) ms-α-Naphthyl-fluorenol (Bd. VI, S. 731) (ULLMANN, v. WURSTEMBERGER, *B.* **38**, 4108). Bei Einw. von Ameisensäureäthylester auf überschüssiges α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht α.α-Dinaphthyl-carbinol (Bd. VI, S. 728) (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2381); aus überschüssigem Ameisensäureäthylester und α-Naphthylmagnesiumbromid erhält man α-Naphthaldehyd (Bd. VII, S. 400) (GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* **36**, 4153). Durch Behandlung von α-Naphthylmagnesiumbromid mit Orthoameisensäure-triäthylester (Bd. II, S. 20) und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure erhält man α-Naphthaldehyd (BODROUX, *C. r.* **138**, 701; *Bl.* [3] **31**, 587). Einw. von Chlorameisensäureester s. S. 942. α-Naphthylmagnesiumbromid läßt sich durch Einw. auf Benzoylchlorid in Phenyl-α-naphthyl-keton (Bd. VII, S. 510) überführen (ACREE, *B.* **37**, 628). Bei Einw. von überschüssigem α-Naphthoylchlorid (Bd. IX, S. 648) auf α-Naphthylmagnesiumbromid bildet sich α.α-Dinaphthyl-keton (Bd. VII, S. 539) (SCHMIDLIN, MASSINI, *B.* **42**, 2388); bei Verwendung von überschüssigem α-Naphthylmagnesiumbromid liefert diese Reaktion je nach den Bedingungen der Aufarbeitung die stabile oder die labile Form des α.α.α-Trinaphthylcarbinols (Bd. VI, S. 737) (SCHM., MASS., *B.* **42**, 2393, 2397). Aus α-Phenyl-zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 692) und α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht α.β-Diphenyl-β-[naphthyl-(1)]-propionsäure-methylester (Bd. IX, S. 720) (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **33**, 162). α-Cyan-zimtsäure-äthylester (F: 51°) (Bd. IX, S. 894) gibt mit α-Naphthylmagnesiumbromid β-Phenyl-β-[naphthyl-(1)]-α-cyan-propionsäure-äthylester (Bd. IX, S. 964) (KOHLER, REIMER, *Am.* **33**, 349). α-Naphthylmagnesiumbromid wird durch Kohlendioxyd

in α-Naphthoesäure (Bd. IX, S. 647) übergeführt (ACREE, *B.* **37**, 627; HOUBEN, *B.* **38**, 3798). Mit Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) reagiert α-Naphthylmagnesiumbromid unter Bildung von α-Naphthoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 648) (SCHM., MASS., *B.* **42**, 2393). Aus Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197) und α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht Dithio-α-naphthoesäure (Bd. IX, S. 655) (HOUBEN, *B.* **39**, 3229). Durch Behandlung von α-Naphthylmagnesiumbromid mit Brenztraubensäure-isoamylester (Bd. III, S. 618) und Verseifen des Reaktionsproduktes mit Barytwasser erhält man Methyl-α-naphthyl-glykolsäure (Bd. X, S. 339) (GRIGNARD, *C. r.* **135**, 628; *A. ch.* [7] **27**, 555). Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) liefert mit α-Naphthylmagnesiumbromid Phenyl-[phenyl-α-naphthyl-carbin]-amin (Bd. XII, S. 1340) (BUSCH, RINCK, *B.* **38**, 1771). Durch Einw. von N-Phenyl-formiminoäthyläther (Bd. XII, S. 235) auf α-Naphthylmagnesiumbromid gelangt man zum α-Naphthaldehyd (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 275). Phenylcyanamid (Bd. XII, S. 368) liefert mit α-Naphthylmagnesiumbromid in geringer Menge N-Phenyl-α-naphthamidin (Bd. XII, S. 280) (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4298). Bei Einw. von Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) auf α-Naphthylmagnesiumbromid entsteht N.N-Diphenyl-α-naphthamidin (Bd. XII, S. 280) (BUSCH, HOBEIN, *B.* **40**, 4298). α-Naphthylmagnesiumbromid gibt mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd (Bd. XIV, S. 31) [4-Dimethylamino-phenyl]-α-naphthyl-carbinol (Bd. XIII, S. 732) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* **38**, 516).

[4-Chlor-naphthyl-(1)]-magnesiumhydroxyd $C_{10}H_7OClMg = C_{10}H_6Cl \cdot Mg \cdot OH$. [4-Chlor-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid entsteht aus 4-Chlor-1-brom-naphthalin (Bd. V, S. 548) und Magnesium in Äther (BODROUX, *Bl.* [3] **31**, 34, 35). — Bei der Einw. von Sauerstoff auf [4-Chlor-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid entsteht 4-Chlor-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 611) (B.). Die Einw. von Schwefel führt zu 4-Chlor-thionaphthol-(1) (Bd. VI, S. 625) und Bis-[4-chlor-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. VI, S. 625) (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 650; *A. ch.* [8] **15**, 17, 20).

[4-Brom-naphthyl-(1)]-magnesiumhydroxyd $C_{10}H_7OBrMg = C_{10}H_6Br \cdot Mg \cdot OH$. [4-Brom-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid entsteht aus 1.4-Dibrom-naphthalin (Bd. V, S. 549) in Äther mit Magnesium in Gegenwart von etwas Brom (BODROUX, *C. r.* **136**, 1139). — Bei der Einw. von Sauerstoff auf [4-Brom-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid entsteht 4-Bromnaphthol-(1) (Bd. VI, S. 613) (B., *Bl.* [3] **31**, 35). Die Einw. von Schwefel führt zu 4-Bromthionaphthol-(1) (Bd. VI, S. 625) und Bis-[4-brom-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. VI, S. 625) (TABOURY, *C. r.* **138**, 982; *Bl.* [3] **31**, 649; *A. ch.* [8] **15**, 19). Jod führt zu 4-Brom-1-jodnaphthalin (Bd. V, S. 552) (B., *C. r.* **136**, 1139).

7. Verbindungen $C_nH_{2n-15} \cdot Mg \cdot OH$.

Verbindungen $C_{12}H_{10}OMg = C_{12}H_9 \cdot Mg \cdot OH$.

1. ***p-Diphenylylmagnesiumhydroxyd, p-Xenylmagnesiumhydroxyd*** $C_{12}H_{10}OMg = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot OH$. Eine äther. Lösung von p-Xenylmagnesiumbromid erhält man aus 4-Brom-diphenyl (Bd. V, S. 580) und Magnesium in Äther unter Zusatz von Brom (TABOURY, *A. ch.* [8] **15**, 6). — Bei Einw. von Schwefel auf p-Xenylmagnesiumbromid erhält man p-Xenylmercaptan (Bd. VI, S. 674) und Di-p-xenyl-disulfid (Bd. VI, S. 675).

2. ***[Acenaphthenyl-(5)]-magnesiumhydroxyd***[1] $C_{12}H_{10}OMg$, s. nebenstehende Formel. [Acenaphthenyl-(5)]-magnesiumbromid entsteht aus 5-Brom-acenaphthen (Bd. V, S. 587) beim Erhitzen mit überschüssigem Magnesiumpulver (SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 72). — Die Einw. von Wasser auf [Acenaphthenyl-(5)]-magnesiumbromid führt zu Acenaphthen.

H_2C—CH_2 … Mg·OH

8. Verbindungen $C_nH_{2n-23} \cdot Mg \cdot OH$.

1. **Triphenylmethylmagnesiumhydroxyd** $C_{19}H_{16}OMg = C_{19}H_{15} \cdot Mg \cdot OH$. Nach SCHMIDLIN, *B.* **39**, 4184; **40**, 2317; **41**, 428; SCH., GARCIA-BANÚS, *B.* **45** [1912], 3193; SCH., „Das Triphenylmethyl“ [Stuttgart 1914], S. 126, 204 existiert Triphenylmethylmagnesiumchlorid in zwei Formen, der labilen α-Form, der die chinoide Konstitution $(C_6H_5)_2C{:}\langle\,\rangle{<}^{H}_{MgCl}$ zugeschrieben wird, und der stabilen β-Form, die die benzoide Konstitution $(C_6H_5)_3C \cdot MgCl$ besitzt. Von TSCHITSCHIBABIN, Ж. **39**, 1160; *B.* **40**, 3968; **42**, 3469 wird die Existenz der α-Form des Triphenylmethylmagnesiumchlorids bestritten.

[1]) Bezifferung der vom Namen „Acenaphthen“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch, s. Bd. V, S. 586.

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

a) Labile Form des Triphenylmethylmagnesiumchlorids, α-Triphenylmethylmagnesiumchlorid. *B.* Entsteht neben Triphenylmethyl (Bd. V, S. 715), wenn man 10 g Triphenylchlormethan (Bd. V, S. 700) in 150—200 ccm völlig trocknem Äther löst, mit 2 g Magnesiumpulver und 0,2 g Jod versetzt und im Wasserstoffstrom zum mäßigen Sieden erhitzt; nach einer Stunde beginnt die Magnesiumverbindung sich auszuscheiden; man dampft dann den Äther im Wasserstoffstrom ab; will man vom überschüssigen Magnesium trennen, so fügt man 100 ccm Benzol hinzu, erwärmt gelinde und filtriert die Lösung im Wasserstoffstrom ab; die erhaltene Lösung gibt die Reaktionen des α-Triphenylmethylmagnesiumchlorids (SCHMIDLIN, „Das Triphenylmethyl", S. 126, 127). Konnte wegen der großen Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff nicht rein erhalten werden (SCH., *B.* **39**, 629, 631). Löslich in Benzol, schwer löslich in Äther, geht bei Luftzutritt rasch in Bis-triphenylmethyl-peroxyd (Bd. VI, S. 716) über (SCH., *B.* **39**, 629, 631). Wird durch 3-stdg. Erhitzen in trocknem Zustand oder in Benzollösung auf 80—90° in die β-Form übergeführt (SCH., *B.* **39**, 4195). Gibt beim Versetzen der äther. Lösung mit verd. Salzsäure im Wasserstoffstrom Triphenylmethan (Bd. V, S. 698) (SCH., *B.* **39**, 4189; vgl. SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 204). Auch die Zersetzung durch Wasser (TSCH., *B.* **42**, 3469) oder durch Eisessig (SCH., *B.* **39**, 4195) führt zu Triphenylmethan. Einw. von Benzylchlorid: SCH., HODGSON, *B.* **41**, 432, 435; SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 128. Gibt mit Triphenylmethylchlorid in benzolisch-ätherischer Lösung Triphenylmethyl (Bd. V, S. 715) (SCH., *B.* **40**, 2325). Gibt (im Gegensatz zur β-Form) mit Benzaldehyd 4-Benzoyl-triphenylmethan („γ-Benzpinakolin", Bd. VII, S. 545), wohl durch Oxydation eines primär entstandenen Alkohols bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes (SCH., *B.* **39**, 4191, 4193; **40**, 2323; **41**, 428; SCH., GARCIA-BANÚS, *B.* **45** [1912], 3193; SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 126, 204; TSCH., *B.* **40**, 3968; **42**, 3472). Analog reagiert Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) mit der α-Form des Triphenylmethylmagnesiumchlorids unter Bildung von 4-Cinnamoyl-triphenylmethan (Bd. VII, S. 549) (wohl durch Oxydation eines primär entstandenen Alkohols) (SCH., HODGSON, *B.* **41**, 433). Die Einw. von Benzoesäureäthylester ergibt β-Benzpinakolin (TSCH., *B.* **40**, 3969; SCH., *B.* **41**, 430; SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 126). Die Einw. von Kohlendioxyd gibt Triphenylessigsäure (Bd. IX, S. 712) (TSCH., *B.* **40**, 3969; **42**, 3469; SCH., *B.* **41**, 426).

b) Stabile Form des Triphenylmethylmagnesiumchlorids, β-Triphenylmethylmagnesiumchlorid, gewöhnliches Triphenylmethylmagnesiumchlorid. *B.* Aus der α-Form durch 3-stündiges Erhitzen für sich oder in Benzol auf 80—90° (SCH., *B.* **39**, 4195; SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 128). — *Darst.* Man versetzt 10 g Triphenylmethylchlorid in 150—200 ccm trocknem Äther mit 2 g Magnesiumpulver und 0,5 g Jod und führt die Reaktion bei lebhaftem Sieden rasch zu Ende; dann dampft man den Äther im Wasserstoffstrom ab, löst den Rückstand in 100 ccm Benzol und erhitzt noch 3 Stunden am Rückflußkühler; die heiße filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten das β-Triphenylmethylmagnesiumchlorid ab (SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 128). — Farblose Prismen (aus Benzol). Verkohlt beim Erhitzen (SCH., *B.* **41**, 425). Geht durch Einw. des Luftsauerstoffs unter Erwärmung augenblicklich in Bis-triphenylmethyl-peroxyd (Bd. VI, S. 716) über (SCH., *B.* **41**, 425). Gibt mit 1 At.-Gew. Brom oder mit Schwefeldioxyd Triphenylmethyl (WOHL, zitiert bei SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 40, 41). Liefert bei der Zersetzung mit Salzsäure, mit Eisessig oder mit Wasser Triphenylmethan (SCH., *B.* **39**, 4195; vgl. TSCH., *B.* **42**, 3469). Benzylchlorid gibt mit β-Triphenylmethylmagnesiumchlorid Triphenylbenzylmethan (Bd. V, S. 740) (SCH., HODGSON, *B.* **41**, 435). Mit Benzotrichlorid (Bd. V, S. 300) entsteht Triphenylmethyl, neben Tetraphenyläthylen (WOHL). Liefert mit Diphenyldichlormethan (Bd. V, S. 590) Triphenylmethyl, neben (nicht näher beschriebenem) symm. Dichlor-tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen (WOHL). Liefert mit Triphenylmethylchlorid Triphenylmethyl (SCH., *B.* **40**, 2326). β-Triphenylmethylmagnesiumchlorid gibt (im Gegensatz zur α-Form) mit Benzaldehyd infolge Oxydation eines primär entstandenen Alkohols bei der Aufarbeitung β-Benzpinakolin $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$ (Bd. VII, S. 544) (SCH., *B.* **39**, 4196; SCH., GARCIA-BANÚS, *B.* **45** [1912], 3194; SCH., „Das Triphenylmethyl", S. 126; vgl. TSCH., *B.* **42**, 3476). Reagiert analog mit Zimtaldehyd, wohl durch Oxydation eines primär entstehenden Alkohols, unter Bildung von α-Cinnamoyl-triphenylmethan $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_3$ (Bd. VII, S. 549) (SCH., HODGSON, *B.* **41**, 434). Bei der Einw. von Benzoesäureäthylester entsteht β-Benzpinakolin (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **40**, 3969; vgl. SCHMIDLIN, *B.* **41**, 430, 432). Bei Einw. von Oxalsäure-diäthylester erhält man Triphenylmethyl, bei Einw. von Phthalsäurediäthylester Triphenylmethyl, neben Diphthalyl (Syst. No. 2769) (WOHL). Mit Kohlendioxyd entsteht Triphenylessigsäure (SCH., *B.* **39**, 4195; TSCH., *B.* **40**, 3969; **42**, 3469).

2. Tri-p-tolyl-methylmagnesiumhydroxyd $C_{22}H_{22}OMg = (CH_3 \cdot C_6H_4)_3C \cdot Mg \cdot OH$. Aus Tri-p-tolyl-chlormethan (Bd. V, S. 713) und Magnesium in Äther in Gegenwart von viel Jod oder Brom (SCHMIDLIN, HODGSON, *B.* **41**, 437). — Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Tri-p-tolyl-methylmagnesiumchlorid entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{29}H_{26}$ (Bd. V, S. 746).

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

B. Hydroxymagnesium-derivate der Oxy-Verbindungen.

Hydroxymagnesium-derivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Hydroxymagnesium-derivate einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O$.

[4-Oxy-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_6O_2Mg$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot OH$. [4-Oxy-phenyl]-magnesiumbromid entsteht beim Erhitzen von 8 g 4-Brom-phenol (Bd. VI, S. 198) mit 2 g Magnesiumpulver (SPENCER, STOKES, *Soc.* **93**, 71). — Die Einw. von Wasser auf [4-Oxy-phenyl]-magnesiumbromid führt zu Phenol.

[4-Methoxy-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_7H_8O_2Mg$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot OH$. [4-Methoxy-phenyl]-magnesiumbromid entsteht aus 4-Brom-anisol (Bd. VI, S. 199) in wenig Äther mit Magnesium bei Gegenwart von etwas Jod (BODROUX, *C. r.* **136**, 158 Anm.; *Bl.* [3] **31**, 34). — [4-Methoxy-phenyl]-magnesiumbromid liefert bei Einw. von Sauerstoff Hydrochinonmonomethyläther (Bd. VI, S. 843) (B., *C. r.* **136**, 158; *Bl.* [3] **31**, 34). Gibt mit Wasser Anisol, bei Einw. von Jod 4-Jod-anisol (Bd. VI, S. 208) (B., *Bl.* [3] **31**, 30). Liefert mit Aceton 4-Isopropenyl-anisol (Bd. VI, S. 573) (B., *Bl.* [3] **31**, 30). Reaktion mit Schwefel: TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 837; *A. ch.* [8] **15**, 21. Reaktion mit Kohlendioxyd gibt Anissäure (Bd. X, S. 154) (B., *C. r.* **136**, 378; *Bl.* [3] **31**, 30).

[4-Äthoxy-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_8H_{10}O_2Mg$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Mg \cdot OH$. [4-Äthoxy-phenyl]-magnesiumbromid entsteht aus 4-Brom-phenetol (Bd. VI, S. 199) in wenig Äther mit Magnesium bei Gegenwart von etwas Jod (BODROUX, *C. r.* **136**, 158 Anm.; *Bl.* [3] **31**, 34). — [4-Äthoxy-phenyl]-magnesiumbromid liefert, mit Sauerstoff behandelt, Hydrochinonmonoäthyläther (BODROUX, *C. r.* **136**, 158; *Bl.* [3] **31**, 34). Reaktion mit Schwefel: TABOURY, *Bl.* [3] **33**, 837; *A. ch.* [8] **15**, 21. Reaktion mit Kohlendioxyd gibt 4-Äthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 156) (B., *C. r.* **136**, 378; *Bl.* [3] **31**, 31).

b) Hydroxymagnesium-derivate einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$.

[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-magnesiumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_2Mg$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot Mg \cdot OH$. [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid entsteht aus 50 g 1-Brom-naphthol-(2)-methyläther (Bd. VI, S. 650) und 6 g Magnesium in 50 g wasserfreiem Äther unter Zusatz von 2 oder 3 g Brom (BODROUX, *C. r.* **136**, 617; *Bl.* [3] **31**, 32). — [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid gibt mit Kohlendioxyd 2-Methoxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 328).

[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-magnesiumhydroxyd $C_{12}H_{12}O_2Mg$ = $C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot Mg \cdot OH$. [2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid gibt mit Kohlendioxyd 2-Äthoxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 328) (B., *C. r.* **136**, 618; *Bl.* [3] **31**, 33).

[2-Propyloxy-naphthyl-(1)]-magnesiumhydroxyd $C_{13}H_{14}O_2Mg$ = $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot Mg \cdot OH$. [2-Propyloxy-naphthyl-(1)]-magnesiumbromid gibt mit Kohlendioxyd 2-Propyloxy-naphthoesäure-(1) (Bd. X, S. 329) (B., *C. r.* **136**, 618; *Bl.* [3] **31**, 33).

C. Hydroxymagnesium-derivat einer Oxo-Verbindung.

[Campheryl-(3)]-magnesiumhydroxyd[1] $C_{10}H_{16}O_2Mg$, s. nebenstehende Formel. Eine äther. Lösung von [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid erhält man durch Erwärmen von 23,1 g α-Brom-campher (Bd. VII, S. 120) mit 2,4 g Magnesium und 150—200 ccm wasserfreiem Äther (MALMGREN, *B.* **36**, 2611; vgl. M., *B.* **35**, 3911; ZELINSKY, *B.* **36**, 208; BRÜHL, *B.* **37**, 749, 2170). — Die Einw. von Jod auf [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid führt zu 3-Jod-campher (Bd. VII, S. 127) (B., *B.* **37**, 2170). Die Einw. von Wasser liefert Campher (Bd. VII, S. 101) (M., *B.* **36**, 2615). [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid reagiert mit Brombenzol unter Bildung von 2.2'-Dioxy-2.2'-diphenyl-dicamphanyl-(3.3') (Bd. VI, S. 1049) (M., *B.* **36**, 2627). Mit Acetaldehyd werden Methyl-[campheryl-(3)]-carbinol (Bd. VIII, S. 15) und 3-Acetyl-campher (Bd. VII, S. 596) erhalten (M., *B.* **36**, 2627). Mit Benzaldehyd entsteht 3-Benzoyl-campher (Bd. VII, S. 736) (M., *B.* **36**, 2629). Die Einw. von Aceton führt

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2   |
H2C—CH———CH·Mg·OH
```

[1]) Bezifferung der vom Namen „Campher" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

Vgl. Bd. IV. S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

zu Dimethyl-[campheryl-(3)]-carbinol (Bd. VIII, S. 15) (M., *B.* **35**, 3911; **36**, 2630). Die Reaktion mit Benzophenon liefert Diphenyl-[campheryl-(3)]-carbinol (Bd. VIII, S. 206) (M., *B.* **35**, 3912; **36**, 2631). Aus [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid und Campher wird 2-[Campheryl-(3)]-camphanol-(2) (Bd. VIII, S. 128) erhalten (M., *B.* **35**, 3912; **36**, 2632). Die Einw. von Ameisensäureamylester führt zu 3-Formyl-campher (Bd. VII, S. 591) (M., *B.* **36**, 2635). Bei Einw. von Essigsäureäthylester auf [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid erhält man Methyl-di-[campheryl-(3)]-carbinol (Bd. VIII, S. 295) und 3-Acetyl-campher (Bd. VII, S. 596) (M., *B.* **36**, 2635, 2640). [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid reagiert mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid unter Bildung von 3-Acetyl-campher und anderen Produkten (M., *B.* **36**, 2640; B., *B.* **37**, 750). Mit Benzoesäuremethylester werden 3-Benzoylcampher und Phenyl-di-[campheryl-(3)]-carbinol (Bd. VIII, S. 337) gebildet (M., *B.* **36**, 2639). Die Einw. von Kohlendioxyd auf [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid führt zu Camphercarbonsäure-(3) (Bd. X, S. 642) (Z., *B.* **36**, 208; M., *B.* **36**, 2622; vgl. B., *B.* **36**, 668).

Verbindung von [Campheryl-(3)]-magnesiumbromid mit Diäthyläther $C_{14}H_{25}O_2BrMg = C_{10}H_{15}OBrMg + (C_2H_5)_2O$. Undeutlich krystallinisches Pulver nach 12-stündigem Trocknen im Vakuum. Unlöslich in Äther sowie in einem Gemisch von Äther und Benzol; unlöslich in anderen indifferenten Solvenzien (M., *B.* **36**, 2614; vgl. B., *B.* **37**, 749 Anm.).

D. Hydroxymagnesium-derivate eines Amins.

[2-Amino-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_7ONMg = H_2N\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$ bezw. seine Salze $H_2N\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot Ac$. Eine äther. Lösung von [2-Amino-phenyl]-magnesiumjodid entsteht aus 2-Jod-anilin und mit Jod aktiviertem Magnesium in Äther (Baeyer, *B.* **38**, 2764). [2-Amino-phenyl]-magnesiumchlorid bildet sich beim Erhitzen von 2-Chloranilin mit Magnesium (Spencer, Stokes, *Soc.* **93**, 71). — Die Einw. von Wasser auf [2-Amino-phenyl]-magnesiumchlorid führt zu Anilin (Sp., St.). [2-Amino-phenyl]-magnesiumjodid liefert mit Benzoesäuremethylester Benzanilid (B.).

[2-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_8H_{11}ONMg = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$. [2-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumjodid entsteht beim Erwärmen von 10 g N.N-Dimethyl-2-jod-anilin (Bd. XII, S. 669) mit 4 g durch Jod aktiviertem Magnesium und 40 g Äther (Baeyer, *A.* **354**, 198; vgl. B. **38**, 2764). — [2-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumjodid liefert mit Benzophenon 2-Dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 739) (B., *B.* **38**, 2765), mit Benzoesäureäthylester 2.2′-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 741) (B., *A.* **354**, 198). Reagiert mit 2.2′-Bis-dimethylamino-benzophenon (Bd. XIV, S. 87) unter Bildung von 2.2′.2″-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 749) (B., *A.* **354**, 202). Gießt man die äther. Lösung von [2-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumjodid in die äther. Lösung von überschüssigem N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester (Bd. XIV, S. 325), so wird 2.2′-Bis-dimethylamino-benzophenon erhalten (B., *B.* **38**, 2764). Läßt man einen großen Überschuß von [2-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumjodid auf N.N-Dimethyl-anthranilsäureester unter längerem Kochen einwirken, so entsteht 2.2′.2″-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol (B., *A.* **354**, 203).

[3-Amino-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_6H_7ONMg = H_2N\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$. [3-Amino-phenyl]-magnesiumbromid entsteht beim Erhitzen von 15 g 3-Brom-anilin mit 4 g Magnesiumpulver (Spencer, Stokes, *Soc.* **93**, 71). — Bei der Einw. von Wasser auf [3-Amino-phenyl]-magnesiumbromid entsteht Anilin.

[4-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumhydroxyd $C_8H_{11}ONMg = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot Mg\cdot OH$. Darstellung einer äther. Lösung von [4-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumbromid: Ehrlich, Sachs, *B.* **36**, 4296. — Bei der Einw. von [4-Dimethylamino-phenyl]-magnesiumbromid auf 4.4′-Bis-dimethylamino-benzophenon (Michlersches Keton; Bd. XIV, S. 89) entsteht 4.4′.4″-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 755).

XXXIV. C-Calcium-Verbindung.

Phenylcalciumjodid $C_6H_5ICa = C_6H_5\cdot CaI$. *B.* Beim Erhitzen von fein verteiltem Calcium mit Jodbenzol in Äther unter Zusatz einer Spur Jod (Beckmann, *B.* **38**, 905). — Hellbraunes (ätherhaltiges?) Pulver. Ziemlich löslich in Äther. — Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Lösung wird Benzoesäure gebildet. Beim Behandeln der äther. Lösung mit Benzaldehyd entsteht Benzhydrol (Bd. VI, S. 678).

Vgl. Bd. IV, S. 645—646 und Ergw., Bd. III/IV, S. 602.

XXXV. C-Quecksilber-Verbindungen.

Literatur: FRANK C. WHITMORE: Organic Compounds of Mercury [New York 1921].

1. Verbindungen, die vom Typus R·HgH ableitbar sind.

(Vgl. dazu „Leitsätze", Bd. I, S. 10—11, § 12a.)

A. Derivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-7}\cdot HgH$ ableitbar sind.

Quecksilberdiphenyl, Diphenylquecksilber $C_{12}H_{10}Hg = (C_6H_5)_2Hg$. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von Brombenzol, vermischt mit dem gleichen Volumen Rohxylol (Kp: 120—140°), mit überschüssigem 2,7%igem Natriumamalgam in Gegenwart von Essigester (DREHER, OTTO, *A.* **154**, 94; ARONHEIM, *A.* **194**, 148). Beim Erhitzen von Quecksilberchlorid, Brombenzol und Natrium unter Zusatz von Benzol (MICHAELIS, REESE, *B.* **15**, 2877; WHITMORE, Organic Compounds of Mercury [New York 1921], S. 163). Aus Phenylmagnesiumbromid und Quecksilberchlorid in Äther (PFEIFFER, TRUSKIER, *B.* **37**, 1127). Beim Behandeln von Phenylquecksilberjodid (S. 953) mit Natriumamalgam in Alkohol oder trocknem Benzol (DR., O., *A.* **154**, 115, 116). Beim längeren Kochen von Phenylquecksilberbromid mit einer alkoh. Lösung von Kaliumsulfid (DR., O., *A.* **154**, 116). Durch Einw. alkal. Zinnoxydullösung auf Phenylquecksilberacetat (DIMROTH, *B.* **35**, 2853 Anm. 3). Aus Bis-phenylquecksilbersulfid $(C_6H_5\cdot Hg)_2S$ (S. 953) durch Erhitzen mit Alkohol (PESCI, *G.* **29** I, 395). Beim Stehen einer Lösung von Bis-phenylquecksilber-thiosulfat (S. 953) in wäßr. Natriumthiosulfatlösung (PE.). Neben Stickstoff, Benzol und Anilin, beim Versetzen einer äther. Lösung von Phenylhydrazin (Bd. XV, S. 67) mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, EHRHARD, *A.* **199**, 332). Entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Phenylhydrazin auf eine wäßr. Lösung von Quecksilberacetamid $Hg(NH\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (Bd. II, S. 177) (FORSTER, *Soc.* **73**, 790). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Ist tribolumineseent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 55). F: 120° (DR., O., *A.* **154**, 95), 121—122° (PE.), 125—126° (FO.). Destilliert unter gewöhnlichem Druck weit über 300° unter teilweiser Zersetzung in Quecksilber, Benzol und Diphenyl und unter Abscheidung von Kohle (DR., O., *A.* **154**, 96). $Kp_{10,5}$: 204°; $Kp_{12,5}$: 207° (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1768). D_4 (fest): 2,318 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). Ist etwas mit Wasserdampf flüchtig (DR., O., *A.* **154**, 96). Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwieriger in Äther und siedendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (DR., O., *A.* **154**, 95). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, *G.* **19**, 667. Brechungsvermögen: GHIRA, *G.* **24** I, 312. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volum: 1563,8 Cal., bei konstantem Druck: 1565,3 Cal. (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 918). — Verhalten gegen Argon unter der Wirkung dunkler elektrischer Entladungen: BERTHELOT, *C. r.* **129**, 379. Zerfällt beim Leiten durch ein glühendes, mit fein gepulvertem Bimsstein gefülltes Rohr (DR., O., *A.* **154**, 98) oder beim Glühen mit Natronkalk (DR., O., *A.* **154**, 103) in Benzol, Diphenyl, Quecksilber und Kohle. Beim Kochen mit Kaliumpermanganat entstehen Phenylquecksilberhydroxyd, Kohlendioxyd und Oxalsäure (DR., O., *A.* **154**, 125; SEIDEL, *J. pr.* [2] **29**, 136; OTTO, *J. pr.* [2] **29**, 136). Durch Einw. von Jod in Schwefelkohlenstoff bilden sich Jodbenzol und Phenylquecksilberjodid; durch überschüssiges Jod entstehen ausschließlich Jodbenzol und Quecksilberjodid (DR., O., *A.* **154**, 108); analog wirken Brom und Chlor ein (DR., O., *A.* **154**, 111, 112). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 220—230° entstehen Quecksilbersulfid und Diphenylsulfid (Bd. VI, S. 299) (KRAFFT, LYONS, *B.* **27**, 1768; vgl. DR., O., *A.* **154**, 103); analog wirken Selen und Tellur ein (KR., L.). Diphenylquecksilber zersetzt sich beim Überleiten von trocknem Chlorwasserstoff rasch in Benzol und Quecksilberchlorid; ähnlich reagieren

konz. Salzsäure, Jodwasserstoffsäure und mäßig konzentrierte Schwefelsäure (DR., O., A. **154**, 97). Mit Schwefelsäureanhydrid reagiert Diphenylquecksilber unter Bildung von benzolsulfonsaurem Quecksilber (Bd. XI, S. 26) (OTTO, *J. pr.* [2] **1**, 183). Mit Thionylchlorid $SOCl_2$ wird Phenylquecksilberchlorid gebildet (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* **16**, 1626). Beim Erhitzen mit Tellurdichlorid entstehen Quecksilbertellurid und Chlorbenzol (KR., L.). Beim Eintragen einer Chloroformlösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 (dargestellt durch Einw. von Salpetersäure auf Arsenik und Kondensation der hierbei entstehenden nitrosen Gase bei —20°) in eine Lösung von Diphenylquecksilber in Chloroform entstehen Benzoldiazoniumnitrat, Phenylquecksilbernitrat und wenig Nitrosobenzol (BAMBERGER, *B.* **30**, 511). Beim Zusammengießen der Chloroformlösungen von Stickstoffdioxyd und Quecksilberdiphenyl entstehen Nitrosobenzol und Phenylquecksilbernitrat (BAMB.). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Diphenylquecksilber entstehen Quecksilbernitrat und Nitroderivate des Benzols (DR., O., *A.* **154**, 97, 124). Beim Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Phosphortrichlorid im Einschlußrohr auf 180° entstehen Phenyldichlorphosphin $C_6H_5\cdot PCl_2$ (S. 763) und Phenylquecksilberchlorid (S. 953) (MICHAELIS, GRAEFF, *B.* **8**, 922; MI., *A.* **181**, 291). Bei der Einw. von Arsentrichlorid bei etwa 200° entstehen Phenyldichlorarsin (S. 830) und Quecksilberchlorid neben geringen Mengen Diphenylchlorarsin (LA COSTE, MICHAELIS, *A.* **201**, 196, 215). Beim Erhitzen mit Antimontrichlorid in Xylol auf 130° entstehen Phenylquecksilberchlorid und Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$ (S. 893) neben wenig Diphenylantimontrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3$ (S. 896) (HASENBÄUMER, *B.* **31**, 2911). Beim Erhitzen mit Siliciumtetrachlorid im Einschlußrohr auf 300° entsteht Phenylsiliciumtrichlorid (S. 911) (LADENBURG, *A.* **173**, 152). Beim Erhitzen mit Zinntetrachlorid auf 150—160° entstehen Diphenylzinndichlorid (S. 915) und Phenylquecksilberchlorid (ARONHEIM, *A.* **194**, 148). Beim Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Quecksilberchlorür im Einschlußrohr auf 160° unter Zusatz von Alkohol entstehen Phenylquecksilberchlorid und Quecksilber (OTTO, *J. pr.* [2] **1**, 181). Auch beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid und Alkohol im Einschlußrohr auf 100° wird Phenylquecksilberchlorid gebildet (DREHER, OTTO, *A.* **154**, 113). Zur Einw. von Natrium auf Diphenylquecksilber vgl.: DR., O., *A.* **154**, 129; ACREE, *Am.* **29**, 589; HILPERT, GRÜTTNER, *B.* **46** [1913], 1679. Beim Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Magnesiumpulver auf 200—210° im Einschlußrohr entsteht Diphenylmagnesium (S. 925) (FLECK, *A.* **276**, 138). Bei der Einw. von Allyljodid auf Diphenylquecksilber erhält man Phenylquecksilberjodid (S. 953), Diallyl (Bd. I, S. 253) und Diphenyl (Bd. V, S. 576) (SUIDA, *M.* **1**, 715 Anm. 1). Mit Phenyljodidchlorid (Bd. V, S. 218) entstehen bei Gegenwart von Wasser Diphenyljodoniumchlorid $(C_6H_5)_2I\cdot Cl$ (Bd. V, S. 219), dessen Verbindung mit Quecksilberchlorid (Bd. V, S. 220), Phenylquecksilberchlorid und Jodobenzol $C_6H_5\cdot IO_2$ (Bd. V, S. 218) (WILLGERODT, *B.* **30**, 56; **31**, 915). Beim Kochen von Diphenylquecksilber mit Essigsäure unter Rückfluß bilden sich Benzol und Phenylquecksilberacetat (S. 954) (DR., O., *A.* **154**, 117).

Diphenylquecksilber ist verhältnismäßig wenig giftig (LOUISE, MOUTIER, *C. r.* **140**, 1703). Wirkt reizend auf die Gesichtshaut (LADENBURG, *A.* **173**, 151 Anm.).

Quecksilber-di-o-tolyl, Di-o-tolyl-quecksilber $C_{14}H_{14}Hg = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Hg$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-toluol mit Natriumamalgam in Gegenwart von Xylol und Essigester (LADENBURG, *A.* **173**, 162; MICHAELIS, *A.* **293**, 292). — Tafeln (aus Benzol). Triklin pinakoidal (SADEBECK, *A.* **173**, 163; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 49, 86). F: 107° (L.). Kp_{14}: 219° (ZEISER, *B.* **28**, 1670). — Liefert mit einer auf —15° abgekühlten 50%igen Chloroformlösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 (dargestellt durch Einw. von Salpetersäure auf Arsenik und Kondensation der hierbei entstehenden nitrosen Gase) o-Toluoldiazoniumnitrat, o-Tolylquecksilbernitrat und sehr wenig 2-Nitroso-toluol (KUNZ, *B.* **31**, 1529). Wendet man, unter gleichen Verhältnissen, Stickstoffdioxyd statt Stickstoffsesquioxyd an, so entstehen nur o-Tolylquecksilbernitrat und 2-Nitroso-toluol (K.).

Quecksilber-di-m-tolyl, Di-m-tolyl-quecksilber $C_{14}H_{14}Hg = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Hg$. *B.* Beim 6—8-stdg. Erhitzen von 3-Brom-toluol mit 2,7—3%igem Natriumamalgam in Xylol bei Gegenwart von Essigester auf 180° am Rückflußkühler (MICHAELIS, *B.* **28**, 588). — Nadeln (aus Essigester). F: 102°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, löslich in Benzol, Chloroform und Aceton. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure glatt in Quecksilberchlorid und Toluol.

Quecksilber-di-p-tolyl, Di-p-tolyl-quecksilber $C_{14}H_{14}Hg = (CH_3\cdot C_6H_4)_2Hg$. *B.* Aus 4-Brom-toluol und Natriumamalgam in Xylol bei Gegenwart von Essigester (DREHER, OTTO, *A.* **154**, 171; LADENBURG, *A.* **173**, 162). — Nadeln (aus Benzol). F: 235° (D., O.), 238° (L.). Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (D., O.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (D., O.). — Beim Kochen der wäßr. Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht p-Tolylquecksilberhydroxyd (OTTO,

J. pr. [2] **29**, 137). Bei der Einw. einer kalten $10^0/_0$igen Chloroformlösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 (dargestellt durch Einw. von Salpetersäure auf Arsenik und Kondensation der hierbei entstehenden nitrosen Gase in der Kälte) bilden sich p-Toluoldiazoniumnitrat, p-Tolylquecksilbernitrat und sehr wenig 4-Nitroso-toluol (KUNZ, *B.* **31**, 1528). Verwendet man statt Stickstoffsesquioxyd Stickstoffdioxyd, so entstehen nur p-Tolylquecksilbernitrat und 4-Nitroso-toluol (K.).

Quecksilber-bis-[3.4-dimethyl-phenyl], Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber $C_{16}H_{18}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen von 4-Brom-1.2-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 365) mit Chlorameisensäureester (Bd. III, S. 10) und Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* **17**, 2374). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Destilliert bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt. Schwer löslich in Äther und in heißem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Quecksilber-bis-[2.4-dimethyl-phenyl], Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber $C_{16}H_{18}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Brom-1.3-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 374) und $2^0/_0$igem Natriumamalgam bei 140—150° (WELLER, *B.* **20**, 1719). — Nadeln. F: 169—170°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Benzol. — Liefert beim kurzen Kochen mit konz. Salzsäure Quecksilberchlorid und m-Xylol.

Quecksilber-bis-[2.5-dimethyl-phenyl], Bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-quecksilber $C_{16}H_{18}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Nebenprodukt beim Erhitzen von 2-Brom-1.4-dimethyl-benzol (Bd. V, S. 385) mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam auf 110° (JACOBSEN, *B.* **14**, 2112). — Prismen (aus Toluol). F: 123°. Schwer löslich in Äther und heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Liefert bei der Destillation 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenyl (Bd. V, S. 620).

Quecksilber-bis-[4-propyl-phenyl], Bis-[4-propyl-phenyl]-quecksilber $C_{18}H_{22}Hg$ = $(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4)_2Hg$. *B.* Aus 4-Brom-1-propyl-benzol (Bd. V, S. 391) und Natriumamalgam (R. MEYER, *J. pr.* [2] **34**, 103). — Nadeln. F: 109—110°.

Quecksilber-bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl], Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-quecksilber $C_{18}H_{22}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 403) mit $1^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam in Xylol bei Gegenwart von Essigester (MICHAELIS, *B.* **28**, 591). — Prismen (aus Benzol). F: 189°. Leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol. — Wird auch bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht verändert.

Quecksilber-bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl], Bis-[2.4.6-trimethyl-phenyl]-quecksilber $C_{18}H_{22}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1.3.5-trimethyl-benzol (Bd. V, S. 408) mit $1^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam in Xylol bei Gegenwart von Essigester (MICHAELIS, *B.* **28**, 591). — Nadeln. F: 236°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol.

Quecksilber-bis-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl], Bis-[2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-quecksilber, Dicarvacryl-quecksilber $C_{20}H_{26}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 423) mit Natriumamalgam in Xylol bei Gegenwart von Essigester (PATERNÒ, COLOMBO, *G.* **7**, 421; *B.* **10**, 1749; MICHAELIS, *B.* **28**, 592). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (P., C.; M.). Sublimierbar (P., C.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform (M.).

Quecksilber-bis-[pentamethyl-phenyl], Bis-[pentamethyl-phenyl]-quecksilber $C_{22}H_{30}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 6-Brom-1.2.3.4.5-pentamethyl-benzol (Bd. V, S. 444) mit Natriumamalgam und Chlorameisensäureester (JACOBSEN, *B.* **22**, 1220). — Prismen (aus heißem Xylol). F: 266°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther.

2. Verbindungen, die vom Typus $C_nH_{2n-13}\cdot HgH$ ableitbar sind.

Quecksilber-di-α-naphthyl, Di-α-naphthyl-quecksilber $C_{20}H_{14}Hg = (C_{10}H_7)_2Hg$. *B.* Beim Kochen von 1-Brom-naphthalin mit teigigem Natriumamalgam in Rohxylol (Kp: 120—140°) oder besser Benzol bei Gegenwart von Essigester unter Rückfluß (OTTO, *A.* **147**, 167; **154**, 188). — Krystalle (aus Benzol). F: 243° (O., *A.* **147**, 168). Siedet nicht unzersetzt (O., *A.* **147**, 168). D_4 (fest): 1,929 (SCHRÖDER, *B.* **12**, 564). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, kaltem Benzol und Äther, leicht in heißem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff (O., *A.* **147**, 168). — Bei der Einw. von 2 At.-Gew. Jod auf 1 Mol.-Gew. Di-α-naphthyl-quecksilber in Schwefelkohlenstoff entstehen α-Naphthylquecksilberjodid (S. 957) und 1-Jod-naphthalin; bei Einw. von überschüssigem Jod entstehen Quecksilberjodid und 1-Jod-naphthalin (O., *A.* **154**, 189; vgl. O., *A.* **147**, 172). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° unverändert (O., *A.* **147**, 178). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in Naphthalin und das entsprechende Quecksilberhaloid (O., *A.* **147**, 170). Liefert mit einer gut gekühlten 10%igen Chloroformlösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 (dargestellt durch Einw. von Salpetersäure auf Arsenik und Kondensation der hierbei entstehenden nitrosen Gase in der Kälte) α-Naphthalindiazoniumnitrat und ein Produkt, das in alkoh. Lösung durch verd. Salzsäure in α-Naphthylquecksilberchlorid verwandelt wird (KUNZ, *B.* **31**, 1530). Letzteres sowie Naphthalin wurden als einzige Produkte isoliert, wenn man statt Stickstoffsesquioxyd Stickstoffdioxyd verwendet (K.).

Quecksilber-di-β-naphthyl, Di-β-naphthyl-quecksilber $C_{20}H_{14}Hg = (C_{10}H_7)_2Hg$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-naphthalin mit 4%igem Natriumamalgam in Rohxylol bei Gegenwart von Essigester unter Rückfluß (MICHAELIS, BEHRENS, *B.* **27**, 251). — Blättchen oder Nadeln. F: 238°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol, in Äther und Petroläther.

3. Verbindung, die vom Typus $C_nH_{2n-15}\cdot HgH$ ableitbar ist.

Quecksilber-bis-p-diphenylyl, Di-p-xenyl-quecksilber $C_{24}H_{18}Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-diphenyl (Bd. V, S. 580) mit Natriumamalgam in Rohxylol bei Gegenwart von Essigester unter Rückfluß (MICHAELIS, *B.* **28**, 592). — Schuppen (aus Benzol). F: 216°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht verändert.

$C_6H_5\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot C_6H_5$

B. Derivate der Oxy-Verbindungen.

Derivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Derivate einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-6}O$.

Bis-[2-oxy-phenyl]-quecksilber, 2.2'-Quecksilber-di-phenol $C_{12}H_{10}O_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 959) und Natriumthiosulfat (DIMROTH, *C.* **1901 I**, 451; *B.* **35**, 2855). — Täfelchen (aus Alkohol). Färbt sich beim Erhitzen grau, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Essigester und Aceton, ziemlich leicht in Alkohol, kaum löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Soda. Die alkoh. Lösung zersetzt sich bei längerem Kochen.

Bis-[2-methoxy-phenyl]-quecksilber, 2.2'-Quecksilber-di-anisol $C_{14}H_{14}O_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben Quecksilber bei der Einw. alkal. Zinnoxydullösung auf [2-Methoxy-phenyl]-quecksilberjodid (S. 960) (DIMROTH, *B.* **35**, 2853). Bei mehrstündigem Kochen von 2-Brom-anisol (Bd. VI, S. 197) und $1^1/_2\%$igem Natriumamalgam in trocknem Xylol bei Gegenwart von etwas Essigester (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 256). — Prismen (aus Benzol). F: 108° (M., G.; D.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in heißem Alkohol (M., G.). — Beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid und Alkohol entsteht [2-Methoxy-phenyl]-quecksilberchlorid (M., G.).

Bis-[2-äthoxy-phenyl]-quecksilber, 2.2′-Quecksilber-di-phenetol $C_{16}H_{18}O_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben [2-Äthoxy-phenyl]-quecksilberjodid aus [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid, Äthyljodid und alkoh. Kali (DIMROTH, *B.* **32**, 763). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. — Geht durch Kochen mit Quecksilberchlorid und Alkohol in [2-Äthoxy-phenyl]-quecksilberchlorid über.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-quecksilber, 4.4′-Quecksilber-di-anisol $C_{14}H_{14}O_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 100 g 4-Brom-anisol (Bd. VI, S. 199) und 80 g Rohxylol mit $^1/_{10}$ Vol. Essigester und erhitzt es dann 24 Stunden mit überschüssigem $1^1/_2$%igem Natriumamalgam am Rückflußkühler auf 160° (MICHAELIS, RABINERSON, *B.* **23**, 2344). — Nadeln (aus Benzol). F: 202°. Sublimierbar. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und kaltem Benzol.

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-quecksilber, 4.4′-Quecksilber-di-phenetol $C_{16}H_{18}O_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-phenetol (Bd. VI, S. 199) und Natriumamalgam in Rohxylol bei Gegenwart von Essigester (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 258). — Blättchen oder Würfel (aus Benzol). F: 135°. D^{15}: 1,0028. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

b) Derivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$.

Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-quecksilber, 1.1′-Quecksilber-di-[naphthol-(2)] $C_{20}H_{14}O_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid auf 2 Mol.-Gew. β-Naphtholkalium in wäßr. Lösung (DESESQUELLE, *Bl.* [3] **11**, 265). — Krystalle (aus Phenol). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

OH OH Hg

C. Derivat einer Carbonsäure.

Bis-[2-carboxy-phenyl]-quecksilber, 2.2′-Quecksilber-di-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_4Hg = Hg(C_6H_4\cdot CO_2H)_2$. *B.* Das Natriumsalz entsteht durch längeres Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes des Bis-[(2-carboxy-phenyl)-quecksilber]-sulfids $S(Hg\cdot C_6H_4\cdot CO_2Na)_2$ (S. 969) unter Rückfluß (PESCI, *R. A. L.* [5] **10** I, 413; *G.* **32** II, 293). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser. — Die Lösungen der Alkalisalze geben mit Silber-, Blei- und Aluminiumsalzen sowie mit Kupfersulfat amorphe Niederschläge. — Natriumsalz. Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — $K_2C_{14}H_8O_4Hg$. Nadeln (aus siedendem Alkohol). Löslich in Wasser. — $CaC_{14}H_8O_4Hg$. Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

D. Derivate der Amine.

Derivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Derivate des Aminobenzols (Anilins) $C_6H_7N = C_6H_5\cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 59)[1].

Bis-[4-amino-pheny]-quecksilber, 4.4′-Quecksilber-di-anilin $C_{12}H_{12}N_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim mehrstündigen Digerieren der Anhydroverbindung des [4-Amino-phenyl]-quecksilberhydroxyds (S. 971) mit Natriumsulfid und Wasser (PESCI, *G.* **23** II, 533; **28** II, 446; *Z. a. Ch.* **15**, 216). Durch Erwärmen von [4-amino-phenyl]-quecksilberthiosulfonsaurem Natrium (S. 972) mit Wasser (DIMROTH, *B.* **35**, 2042; vgl. PICCININI, *G.* **24** II, 458). — Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 174° unter Zersetzung (PE.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (PE.).

Bis-[4-methylamino-phenyl]-quecksilber, 4.4′-Quecksilber-bis-methylanilin, N.N′-Dimethyl-[4.4′-quecksilber-di-anilin] $C_{14}H_{16}N_2Hg = Hg(C_6H_4\cdot NH\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln des [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyds (S. 972) mit Natriumsulfid (PESCI, *G.* **23** II, 533; **28** II, 447; *Z. a. Ch.* **15**, 217). Aus [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberacetat und Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ (PICCININI, *G.* **24** II, 461). — Nadeln (aus Benzol). F: 178—179° (PE.; PI.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (PE.).

[1]) N-Quecksilberderivate des Anilins und Anilinquecksilberdoppelsalze s. Bd. XII, S. 116, 126.

Bis - [4 - dimethylamino - phenyl] - quecksilber, 4.4′- Quecksilber - bis - dimethylanilin, N.N.N′.N′ - Tetramethyl - [4.4′ - quecksilber - di - anilin] $C_{16}H_{20}N_2Hg$ = $Hg[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Kochen von N.N-Dimethyl-4-brom-anilin (Bd. XII, S. 637) mit überschüssigem $1^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam in Rohxylol bei Gegenwart von Essigester am Rückflußkühler (MICHAELIS, SCHENK, *A.* **260**, 6; *B.* **21**, 1501). Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 973) und wäßr. Natriumsulfidlösung beim Kochen (PESCI, *G.* **23** II, 526). Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 973) und Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ in wäßr. Lösung beim Kochen (PICCININI, *G.* **24** II, 462). — Krystalle (aus Chloroform). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in Krystallen, die an der Luft rasch zerfallen (M., SCH.). F: 169° (M., SCH.; PE.; PI.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol und Chloroform, leicht in verd. Salzsäure (M., SCH.). — Wird durch Erwärmen mit Salzsäure zersetzt. Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 130° entsteht [4-Dimethylamino-phenyl]-dichlorphosphin $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot PCl_2$ (S. 781) (M., SCH.). Liefert mit Thionylchlorid in Benzol die Verbindung $C_{32}H_{40}ON_4SHg = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3S \cdot O \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, die beim Kochen mit mäßig konz. Salzsäure in Dimethylanilin, Quecksilberchlorid und Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-sulfoniumchlorid (Bd. XIII, S. 539) zerfällt (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* **24**, 758).

[Bis - (4 - dimethylamino - phenyl) - quecksilber]-bis-jodmethylat $C_{18}H_{26}N_2I_2Hg$ = $Hg[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Trimethyl-[4-jodmercuri-phenyl]-ammoniumjodid $IHg \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$ (S. 973) mit Bariumsulfidlösung (DIMROTH, *B.* **35**, 2044; vgl. PESCI, *G.* **23** II, 523, 531, 532). Beim Erhitzen von Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-quecksilber (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol (P., *G.* **23** II, 527). — Nadeln. F: 230° (P., *G.* **23** II, 523). Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol (P., *G.* **23** II, 523). — Liefert beim Erwärmen mit wäßr. Natriumsulfidlösung auf dem Wasserbade Quecksilbersulfid und Trimethylphenylammoniumjodid (Bd. XII, S. 159) (P., *G.* **23** II, 524).

Bis - [4 - äthylamino - phenyl] - quecksilber, 4.4′ - Quecksilber - bis - äthylanilin, N.N′-Diäthyl-[4.4′-quecksilber-di-anilin] $C_{16}H_{20}N_2Hg = Hg(C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln einer wäßr. Suspension von [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 973) mit Natriumsulfid auf dem Wasserbade (RUSPAGGIARI, *G.* **23** II, 547). Beim Erwärmen von [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberacetat mit $20^0/_0$iger Natriumthiosulfatlösung auf 60° (PICCININI, *G.* **24** II, 463). — Nadeln (aus Xylol). F: 166° (R.; P.). Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Alkohol (R.).

[Bis-(4-methyläthylamino-phenyl)-quecksilber]-bis-jodmethylat $C_{20}H_{30}N_2I_2Hg$ = $Hg[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(C_2H_5) \cdot I]_2$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 973) mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflußkühler und Behandeln des hierbei entstandenen (nicht näher beschriebenen) Dimethyl-äthyl-[4-jodmercuri-phenyl]-ammoniumjodids mit Bariumsulfid auf dem Wasserbad (RUSPAGGIARI, *G.* **23** II, 546). — Nadeln. F: 202°. Löslich in siedendem Wasser.

Bis- [4- diäthylamino- phenyl]- quecksilber, 4.4′-Quecksilber-bis-diäthylanilin, N.N.N′.N′-Tetraäthyl-[4.4′-quecksilber-di-anilin] $C_{20}H_{28}N_2Hg = Hg[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von N.N-Diäthyl-4-brom-anilin (Bd. XII, S. 638) mit $1,5^0/_0$igem Natriumamalgam in Rohxylol bei Gegenwart von Essigester (PICCININI, *G.* **23** II, 541). Beim Erwärmen von [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 974) mit wäßr. Natriumsulfidlösung auf dem Wasserbade (PIC., *G.* **23** II, 541). Beim Behandeln von [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberacetat mit $20^0/_0$iger Natriumthiosulfatlösung (PIC., *G.* **24** II, 464). — Prismen (aus Benzol). F: 160,6° (PIC., *G.* **23** II, 541). Unlöslich in Alkohol, löslich in Äther (PIC., *G.* **23** II, 541). — Beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid in alkoh. Lösung entsteht [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberchlorid (PIGORINI, *G.* **24** II, 466).

[Bis-(4-diäthylamino-phenyl)-quecksilber]-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{36}O_2N_2Hg$ = $Hg[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2(CH_3) \cdot OH]_2$. *B.* Das Jodid entsteht durch Erhitzen von [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd mit Methyljodid und Methylalkohol und Behandeln des hierbei entstandenen (nicht näher beschriebenen) Methyl-diäthyl-[4-jodmercuri-phenyl]-ammoniumjodids mit wäßr. Bariumsulfidlösung (PICCININI, *G.* **23** II, 537). Das Jodid entsteht auch beim Erhitzen von Bis - [4 - diäthylamino - phenyl] - quecksilber (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (PIC., *G.* **23** II, 542). Die freie Base entsteht in wäßr. Lösung aus dem Jodid und Silberoxyd (PIC., *G.* **23** II, 538). — Die wäßr. Lösung der Base reagiert stark alkalisch (PIC., *G.* **23** II, 538). — Chlorid $C_{22}H_{34}N_2HgCl_2$. Nadeln (PIC., *G.* **23** II, 538; PESCI, *G.* **28** II, 451). — Jodid $C_{22}H_{34}N_2HgI_2$. Prismen. F: 202,8° (PIC., *G.* **23** II, 537).

Bis-[4-anilino-phenyl]-quecksilber $C_{24}H_{20}N_2Hg = Hg(C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Anilino-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 974) mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ (PRUSSIA, *G.* **28** II, 132). — Schuppen

(aus Benzol). F: 182,5°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, unlöslich in Ligroin.

Bis-[4-methylanilino-phenyl]-quecksilber $C_{26}H_{24}N_2Hg = Hg[C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5]_2$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Methylanilino-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 974) mit wäßr. Natriumthiosulfatlösung (GARBARINI, *G.* **28** II, 134). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: 138—139°. Leicht löslich in kochendem Benzol.

Bis-[4-benzylamino-phenyl]-quecksilber, N.N'-Dibenzyl-[4.4'-quecksilber-di-anilin] $C_{26}H_{24}N_2Hg = Hg(C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von [4-Benzylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 974) mit einer wäßr. Lösung von Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ (PRUSSIA, *G.* **27** I, 17; PESCI, *Z. a. Ch.* **15**, 222). — Nädelchen (aus Benzol). F: 171,5° (Zers.) (PR.; PE.). Unlöslich in Wasser und Alkohol (PR.; PE.).

Bis-[4-acetamino-phenyl]-quecksilber, 4.4'-Quecksilber-bis-acetanilid $C_{16}H_{16}O_2N_2Hg = Hg(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Acetamino-phenyl]-*quecksilberhydroxyd (S. 974) mit Bariumhydrosulfid* $Ba(SH)_2$ *in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad* (PESCI, *G.* **24** II, 451; *Z. a. Ch.* **15**, 223). — Nadeln (aus Alkohol). F: 244—246°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Beim Erhitzen mit alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht Bis-[4-amino-phenyl]-quecksilber.

2. Derivate des 4-Amino-toluols (p-Toluidins) $C_7H_9N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (Bd. XII, S. 880).

Bis-[6-amino-3-methyl-phenyl]-quecksilber, 2.2'-Quecksilber-bis-[4-methyl-anilin] $C_{14}H_{16}N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [6-Amino-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 975) und Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ (PESCI, *G.* **28** II, 113, 461; *Z. a. Ch.* **17**, 282). — Blättchen (aus Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

CH3 CH3
Hg
NH2 NH2

Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-phenyl]-quecksilber, 2.2'-Quecksilber-bis-[N.N.4-trimethyl-anilin] $C_{18}H_{24}N_2Hg = Hg[C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2]_2$. *B.* Beim Behandeln von [6-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 975) mit Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ in wäßr. Lösung (PESCI, *G.* **28** II, 104, 462; *Z. a. Ch.* **17**, 279). Beim Kochen von 3-Brom-4-dimethylamino-toluol (Bd. XII, S. 991) mit 1,5%igem Natriumamalgam in Gegenwart von Essigester (P., *G.* **28** II, 110, 462; *Z. a. Ch.* **17**, 280). — Blättchen (aus Alkohol). F: 60°. Sehr leicht löslich in Benzol.

2. Verbindungen R·Hg·OH, Hydroxymercuri-Verbindungen.

A. Mono-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.

1. Verbindung $C_nH_{2n-1} \cdot Hg \cdot OH$.

Hydroxymercuri-cyclohexan, Cyclohexylquecksilberhydroxyd $C_6H_{12}OHg = C_6H_{11} \cdot Hg \cdot OH$. — Jodid $C_6H_{11} \cdot HgI$. *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Jodcyclohexan (Bd. V, S. 25) (KURSSANOW, Ж. **31**, 535; *C.* **1899** II, 477). Weiße Schuppen (aus heißem Alkohol). F: 142°. Spaltet bei andauerndem Erhitzen auf den Schmelzpunkt Quecksilberjodid ab.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-7} \cdot Hg \cdot OH$.

1. **Hydroxymercuri-benzol, Phenylquecksilberhydroxyd** $C_6H_6OHg = C_6H_5 \cdot Hg \cdot OH$. *B.* Man kocht Diphenylquecksilber (S. 946) mit einer konz. wäßr. Kaliumpermanganatlösung, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist (DREHER, OTTO, *A.* **154**, 125); man schüttelt die vom Braunstein abfiltrierte alkalische Lösung mit Benzol

aus, in welchem sich das Phenylquecksilberhydroxyd löst (O., *J. pr.* [2] **29**, 137; vgl. SEIDEL, *J. pr.* [2] **29**, 136). Aus den Phenylquecksilberhaloiden bei der Einw. von Alkalien, zweckmäßig durch Kochen des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd und Alkohol (O., *J. pr.* [2] **1**, 183; BAMBERGER, *B.* **30**, 510). — Prismen (aus Alkohol). Wird bei 160° teigig, schmilzt aber selbst bei 200° nicht vollständig; wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, sowie in Alkohol und Benzol (O., *J. pr.* [2] **1**, 183). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch, treibt aus Ammoniumsalzen Ammoniak aus und zieht Kohlendioxyd aus der Luft an (O., *J. pr.* [2] **1**, 183). — Chlorid $C_6H_5 \cdot HgCl$. *B.* Aus Benzolsulfinsäure (Bd. XI, S. 2) beim Erwärmen mit Quecksilberchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung (PETERS, *B.* **38**, 2570). Aus trocknem Diphenylquecksilber durch Überleiten von trocknem Chlor (DR., O., *A.* **154**, 112). Durch Einwirkung von Chlor auf Diphenylquecksilber in Schwefelkohlenstofflösung oder in wäßriger Suspension (DR., O., *A.* **154**, 112). Aus Diphenylquecksilber und unterchloriger Säure oder ihrem Anhydrid (DR., O., *A.* **154**, 115, 127). Durch Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Quecksilberchlorid oder Quecksilberchlorür und Alkohol im Druckrohr oberhalb 100° (DR., O., *A.* **154**, 113; O., *J. pr.* [2] **1**, 181). Aus Diphenylquecksilber und Phosphortrichlorid beim mehrstündigen Erhitzen im Druckrohr auf 180° (DR., O., *A.* **154**, 130). Das Chlorid wird ferner erhalten, wenn man Diphenylquecksilber mit einer konzentriert-wäßrigen Kaliumpermanganatlösung bis zur Entfärbung kocht und die vom Braunstein abfiltrierte Lösung mit Salzsäure ansäuert (DR., O., *A.* **154**, 125; SEIDEL, *J. pr.* [2] **29**, 136; O., *J. pr.* [2] **29**, 136). Bei der Einw. von Quecksilberchlorid auf Triphenylwismut (S. 898) in alkoh. Lösung (GILLMEISTER, *B.* **30**, 2844). Durch Einw. von Quecksilberchlorid auf eine Lösung von Phenylbordihydroxyd (S. 920) (MICHAELIS, BECKER, *B.* **15**, 182). Tafeln (aus Benzol). F: 250° (DR., O., *A.* **154**, 112), 251° (O., *J. pr.* [2] **29**, 137). Sublimiert unzersetzt bei vorsichtigem Erhitzen (DR., O., *A.* **154**, 112). Unlöslich in Wasser, kaum in kaltem Alkohol oder Benzol, etwas mehr in heißem Benzol (DR., O., *A.* **154**, 112), löslich in Äther (PETERS). Wird bei der Einw. eines großen Überschusses von Chlor oder unterchloriger Säure unter Bildung von Quecksilberchlorid und Chlorbenzol zersetzt (DR., O., *A.* **154**, 113, 115). — Bromid $C_6H_5 \cdot HgBr$. *B.* Aus Diphenylquecksilber und Brom in Schwefelkohlenstoff (DR., O., *A.* **154**, 111). Beim Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Quecksilberbromid und Alkohol im Druckrohr auf 120° (DR., O., *A.* **154**, 114). Weiße Täfelchen (aus Benzol + Alkohol). F: 275—276° (O., *J. pr.* [2] **1**, 186). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in siedendem Benzol (DR., O.). Bei längerem Kochen mit einer alkoh. Lösung von Kaliumsulfid wird Diphenylquecksilber, KBr und Quecksilbersulfid gebildet (DR., O.). — Jodid $C_6H_5 \cdot HgI$. *B.* Aus Diphenylquecksilber und Jod in Schwefelkohlenstoff (DR., O., *A.* **154**, 109). Beim Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Quecksilberjodid und Alkohol im Druckrohr auf 120° (DR., O., *A.* **154**, 114). Weiße Täfelchen (aus Benzol oder aus Benzol + Alkohol). F: 265° bis 266°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leichter löslich in heißem Benzol und Chloroform und noch leichter in Schwefelkohlenstoff. Wird in Alkohol oder in wasserfreiem Benzol durch Natriumamalgam in Diphenylquecksilber, Quecksilber und Natriumjodid übergeführt. — Sulfid $(C_6H_5 \cdot Hg)_2S$. *B.* Eine Lösung von Phenylquecksilberacetat (S. 954) in ammoniakalischem Ammoniumacetat wird mit Schwefelalkali oder Schwefelwasserstoff behandelt (PESCI, *G.* **29** I, 394). Amorphes weißes Pulver. Zersetzt sich bei 108° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform unter Zersetzung. Löst sich in kaltem Schwefelkohlenstoff; beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung setzen sich dünne Nadeln ab, die zunächst in Schwefelkohlenstoff völlig löslich sind, sich aber bald gelb färben und dann nur noch teilweise von Schwefelkohlenstoff gelöst werden. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol unter Bildung von Quecksilbersulfid und Diphenylquecksilber. — Thiosulfat $(C_6H_5 \cdot Hg)_2S_2O_3$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumthiosulfat auf eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Diphenylquecksilber in ammoniakalischem Ammoniumacetat (P., *G.* **29** I, 396). Weißer amorpher Niederschlag. Verändert sich nicht bei 200°. Unlöslich in den gewöhnlichen Solvenzien. Löst sich in konz. Salzsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Schwefelabscheidung. Beim Stehen der Lösung in wäßr. Natriumthiosulfat bildet sich Diphenylquecksilber. — Nitrat $C_6H_5 \cdot Hg \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Phenylquecksilberchlorid und Silbernitrat in siedendem Alkohol (O., *J. pr.* [2] **1**, 180). Beim Hinzufügen einer Lösung von Stickstoffdioxyd NO_2 in Chloroform zu einer Chloroformlösung von Diphenylquecksilber unter Eiskühlung (BAMBERGER, *B.* **30**, 512). Wird auch beim Vermischen einer Chloroformlösung von Diphenylquecksilber mit einer Lösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 in Chloroform bei ca. —15° erhalten (B., *B.* **30**, 511). Tafeln. Schmilzt unscharf zwischen 176° und 186° (B.), unter Zersetzung bei 165—168° (O.). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leichter in siedendem Alkohol oder Benzol (O.). Wird durch konz. Salpetersäure in Benzol und Mercurinitrat zerlegt (O.). — Formiat $C_6H_5 \cdot Hg \cdot O \cdot CHO$. *B.* Aus Diphenylquecksilber und konz. Ameisensäure (DR., O., *A.* **154**, 118). Täfelchen (aus heißer Ameisensäure). F: 171°. — Cyanid $C_6H_5 \cdot Hg \cdot CN$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Quecksilbercyanid und Alkohol im Druckrohr auf 120° (O., *J. pr.* [2] **1**, 181). Aus Phenylquecksilberjodid und

Silbercyanid (O.). Prismen. F: 203—204°. Etwas löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol oder Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 120° in Benzol, Ameisensäure, Ammoniak und Quecksilberchlorid. Beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Druckrohr auf 120° werden Benzol, Quecksilber und Kaliumcyanat gebildet. Jod wirkt unter Bildung von Phenylquecksilberjodid und Jodcyan ein. — Acetat $C_6H_5\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Diphenylquecksilber mit Eisessig (Dr., O., *A.* **154**, 117). Aus Diphenylquecksilber und Mercuriacetat durch Erhitzen im Druckrohr auf 120° (O., *J. pr.* [2] **1**, 180). Aus Phenylquecksilberjodid und Silberacetat in siedendem verdünntem Alkohol (O., *J. pr.* [2] **1**, 180). Entsteht in geringer Menge beim Kochen von Benzol mit einer wäßr. Mercuriacetatlösung (Dimroth, *B.* **32**, 759). Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzol mit trocknem Mercuriacetat auf 110° (Dim., *B.* **31**, 2154; **32**, 760; *C.* **1901** I, 450). Blättchen (aus Benzol). F: 150° (Dim., *C.* **1901** I, 450), 148—149° (O., *J. pr.* [2] **1**, 186). Fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser, in Benzol und Alkohol (Dr., O.). Phenylquecksilberacetat zerfällt beim Erhitzen in Quecksilber, Kohle, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Benzol und Diphenyl (Dr., O.). Wird von konz. Salpetersäure unter Bildung von Mercurinitrat und nitrierten Benzolen zersetzt (Dr., O.). Beim Kochen mit Salzsäure sowie mit verd. Schwefelsäure werden Benzol, Essigsäure und Quecksilberchlorid bezw. -sulfat gebildet (Dr., O.). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Jod entstehen Jodbenzol, Essigsäure, Jodsäure und HgI_2 (Dr., O.). Leitet man in eine wäßrige oder alkoholische Lösung des Phenylquecksilberacetats Schwefelwasserstoff ein oder erhitzt man Phenylquecksilberacetat mit einem Überschuß von Schwefelammonium im Druckrohr auf 100—110°, so bilden sich Benzol, Essigsäure und Quecksilbersulfid (Dr., O.). Behandelt man die wäßr. Lösung von Phenylquecksilberacetat mit Natriumamalgam, so tritt Spaltung in Benzol, Essigsäure und Quecksilber ein (Dr., O.). Wird von alkal. Zinnoxydullösung geschwärzt unter Bildung von Diphenylquecksilber und Quecksilber (Dim., *C.* **1901** I, 450; *B.* **35**, 2853 Anm.). — Propionat $C_6H_5\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylquecksilber und Propionsäure in der Siedehitze (Dr., O., *A.* **154**, 118). Undeutliche Krystalle (aus heißem Wasser). Erweicht bei 145° und schmilzt bei 165—166°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Benzol. — Myristinat $C_6H_5\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot [CH_2]_{12}\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Myristinsäure im Druckrohr auf 120° (O., *J. pr.* [2] **1**, 185). Schuppen. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Benzol. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Benzol, Myristinsäure und Quecksilberchlorid gespalten. — Carbonat $(C_6H_5\cdot Hg\cdot O)_2CO$. *B.* Aus Phenylquecksilberchlorid und Silbercarbonat (O., *J. pr.* [2] **1**, 181). Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird durch stärkere Säuren z. B. Essigsäure unter Abspaltung von Kohlendioxyd in das entsprechende Phenylquecksilbersalz übergeführt. — Rhodanid $C_6H_5\cdot Hg\cdot SCN$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylquecksilber mit Quecksilberrhodanid und Alkohol im Druckrohr auf 120° (O., *J. pr.* [2] **1**, 182). Täfelchen. F: 226—227°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol oder Benzol.

Verbindung von Phenylquecksilberchlorid mit einem Zirkonoxychlorid $6C_6H_5\cdot HgCl + Zr_3O_4Cl_4$. *B.* Man erhitzt 2 Mol.-Gew. Diphenylquecksilber und 1 Mol.-Gew. Zirkontetrachlorid in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit im evakuierten Rohr auf 140—150°, extrahiert die Reaktionsmasse mit Äther und trocknet die aus dem Äther auskrystallisierende weißen Nadeln bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum (Peters, *B.* **41**, 3173). Unlöslich in Äther und Pyridin. Beim Erhitzen im Vakuum auf 170—210° sublimiert Phenylquecksilberchlorid.

Bis-phenylmercuri-ammoniumhydroxyd $C_{12}H_{13}ONHg_2 = (C_6H_5\cdot Hg)_2NH_2\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $(C_6H_5\cdot Hg)_2NH_2Cl$. *B.* Aus Phenylquecksilberchlorid (S. 953) in siedendem Wasser durch Ammoniak (Pesci, *G.* **39** I, 150). Prismen. F: 184° (Zers.). — Sulfat $[(C_6H_5\cdot Hg)_2NH_2\cdot O]_2SO_2$. *B.* Aus einer frisch bereiteten Lösung des Bis-phenylmercuri-ammoniumacetats durch eine gesättigte Natriumsulfatlösung (P., *G.* **39** I, 149). Krystalle. Ist unschmelzbar. — Nitrat $(C_6H_5\cdot Hg)_2NH_2\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus einer frisch bereiteten Lösung von Phenylquecksilberacetat in Ammoniak durch Hinzufügen eine konz. Ammoniumnitratlösung (P., *G.* **39** I, 149). Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 230—235° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Wasser. — Acetat $(C_6H_5\cdot Hg)_2NH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylquecksilberacetat in Wasser beim Zusatz von Ammoniak bis zur völligen Lösung; aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das Bis-phenylmercuri-ammoniumacetat aus (P., *G.* **39** I, 148). Nadeln (aus Methylalkohol). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Benzol und Chloroform. Reagiert stark alkalisch. Liefert in alkoh. Lösung beim Kochen mit Schwefelkohlenstoff am Rückflußkühler Diphenylquecksilber, Essigsäure, Rhodanwasserstoff und Quecksilbersulfid. Bei der Einw. von Thioharnstoff (Bd. III, S. 180) entsteht Tetrakis-phenylmercuri-thioharnstoff (S. 955). Beim Kochen mit N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 394) in Alkohol entsteht Diphenylguanidin (Bd. XII, S. 369) neben Diphenylquecksilber und Quecksilbersulfid. — Verbindung des Sulfats mit Ammoniumsulfat $[(C_6H_5\cdot Hg)_2NH\cdot O]_2SO_2 + (NH_4)_2SO_4$. *B.* Aus einer

frisch bereiteten Lösung von Bis-phenylmercuri-ammoniumacetat durch eine konz. Ammoniumsulfatlösung (P., *G.* **39** I, 419). Blättchen. Etwas löslich in Wasser.

Bis-phenylmercuri-cyanamid $C_{13}H_{10}N_2Hg_2 = (C_6H_5 \cdot Hg)_2N \cdot CN$. *B.* Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung von Cyanamid mit einer alkoh. Lösung von Phenylquecksilberacetat (S. 954) (Pesci, *G.* **39** I, 152 Anm.). Beim Kochen von Tetrakis-phenylmercuri-thioharnstoff (s. u.) mit Alkohol am Rückflußkühler (P., *G.* **39** I, 152). — Weiß, amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Tetrakis-phenylmercuri-thioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2SHg_4 = [(C_6H_5 \cdot Hg)_2N]_2CS$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Bis-phenylmercuri-ammoniumacetat (S. 954) in wäßr. Lösung durch 1 Mol.-Gew. Thioharnstoff, gelöst in Wasser (Pesci, *G.* **39** I, 151). — Amorph. Bräunt sich bei 104—105° und wird bei höherer Temperatur schwarz. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Alkohol Diphenylquecksilber, Bis-phenylmercuri-cyanamid (s. o.) und Quecksilbersulfid.

[2-Nitro-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_5O_3NHg = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Man erhitzt Mercuriacetat mit 5 Tln. Nitrobenzol auf 150° bis zur Lösung; die erkaltete Flüssigkeit scheidet kleine Mengen glänzender Blättchen einer Mercuroverbindung aus; man filtriert davon ab und versetzt das Filtrat mit Kochsalzlösung, destilliert das Nitrobenzol mit Wasserdampf ab und krystallisiert die hinterbleibende halbfeste Masse aus Ligroin um (Dimroth, *B.* **35**, 2036). Gelbliche Blättchen (aus Eisessig). F: 181—182°. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Schütteln mit Brombromkaliumlösung o-Brom-nitrobenzol.

2. Verbindungen $C_7H_8OHg = C_7H_7 \cdot Hg \cdot OH$.

1. ***2-Hydroxymercuri-1-methyl-benzol, 2-Hydroxymercuri-toluol, o-Tolylquecksilberhydroxyd*** $C_7H_8OHg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Aus Di-o-tolyl-quecksilber (S. 947) in Äther durch Versetzen mit einer äther. Quecksilberchloridlösung (Michaelis, Genzken, *A.* **242**, 180). Entsteht neben p-Tolylquecksilberchlorid, wenn man 1 Tl. Mercuriacetat mit 5 Tl. Toluol kocht, nach dem Erkalten die Lösung von einem schwer löslichen Produkt abfiltriert und das Filtrat mit Kochsalzlösung versetzt; nach dem Abtreiben des Toluols mit Wasserdampf trennt man das als Rückstand verbleibende Gemisch von o- und p-Tolylquecksilberchlorid durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol, in welchem die p-Tolylverbindung schwerer löslich ist (Dimroth, *B.* **32**, 761; *C.* **1901** I, 451). Nädelchen (aus Alkohol). F: 145—146° (M., G.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (M., G.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform (M., G.). Liefert mit Brom in Chloroform 2-Brom-toluol (D.). — Nitrat. *B.* Beim Hinzufügen einer Lösung von Stickstoffdioxyd NO_2 in Chloroform zu einer Chloroformlösung von Di-o-tolyl-quecksilber bei 0°, neben 2-Nitroso-toluol (Kunz, *B.* **31**, 1530). Beim Zutröpfeln einer auf —15° abgekühlten Lösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 in Chloroform zu einer auf —5° abgekühlten Chloroformlösung von Di-o-tolyl-quecksilber, neben o-Toluoldiazoniumnitrat und etwas 2-Nitroso-toluol (Kunz, *B.* **31**, 1529). Krystalle.

2. ***3-Hydroxymercuri-1-methyl-benzol, 3-Hydroxymercuri-toluol, m-Tolylquecksilberhydroxyd*** $C_7H_8OHg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Beim Erhitzen von Di-m-tolyl-quecksilber mit Quecksilberchlorid und Alkohol (Michaelis, *B.* **28**, 589). Beim Kochen der Verbindung des Tri-m-tolyl-stibins mit Quecksilberchlorid $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3Sb + HgCl_2$ (S. 892) mit Alkohol (Mi., Genzken, *A.* **242**, 185). Aus m-Tolylbordihydroxyd $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot B(OH)_2$ (S. 921) und einer konz. Quecksilberchloridlösung (Khotinsky, Melamed, *B.* **42**, 3094). Nädelchen (aus Alkohol). F: 159—160°; sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol (Mi., G.). — Bromid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. *B.* Durch Erhitzen von Di-m-tolyl-quecksilber mit alkoh. Quecksilberbromid (Mi., *B.* **28**, 590). Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°. — Jodid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 161—162° (Mi., *B.* **28**, 590). — Formiat $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CHO$. *B.* Scheidet sich beim Verdünnen einer Lösung von Di-m-tolyl-quecksilber in heißer Ameisensäure mit Wasser aus (Mi., *B.* **28**, 590). Nadeln. F: 106°. — Acetat $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Scheidet sich beim Verdünnen einer Lösung von Di-m-tolyl-quecksilber in heißem Eisessig mit Wasser aus (Mi., *B.* **28**, 590). Nadeln. F: 83—84°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. — Propionat $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln. F: 102°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser (Mi., *B.* **28**, 590).

3. ***4-Hydroxymercuri-1-methyl-benzol, 4-Hydroxymercuri-toluol, p-Tolylquecksilberhydroxyd*** $C_7H_8OHg = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Eine Lösung des p-Tolylquecksilberhydroxyds entsteht beim Kochen von Di-p-tolyl-quecksilber mit konzentrierter wäßriger Kaliumpermanganatlösung bis zur Entfärbung (OTTO, *J. pr.* [2] **29**, 137). — Chlorid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. Man vermischt eine fast siedende Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Toluol-sulfinsäure (Bd. XI, S. 9) in verd. Alkohol mit einer heißen wäßrigen Lösung von 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid und kocht nach dem Zusammengießen, bis die Entwicklung von Schwefeldioxyd beendigt ist (PETERS, *B.* **38**, 2569, 2570; vgl. Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 505). Bei der Einw. von Chlor auf Di-p-tolyl-quecksilber (DREHER, OTTO, *A.* **154**, 173). Aus Di-p-tolyl-quecksilber und Quecksilberchlorid in Alkohol im Druckrohr bei 110° (O., *J. pr.* [2] **1**, 185). Durch Kochen der Verbindung des Tri-p-tolyl-stibins mit Quecksilberchlorid $(C_7H_7)_3Sb + HgCl_2$ (S. 892) mit Alkohol, sowie beim Vermischen einer heißen alkoholischen Quecksilberchloridlösung mit einer siedenden ätherischen Lösung des Tri-p-tolyl-stibins (MICHAELIS, GENZKEN, *A.* **242**, 171). Aus p-Tolylbordihydroxyd (S. 922) und einer konz. Quecksilberchloridlösung (MICHAELIS, BECKER, *B.* **15**, 185). Eine weitere Bildung s. in dem Artikel o-Tolylquecksilberchlorid. Schuppen (aus Alkohol) (O., *J. pr.* [2] **1**, 185); Blättchen (aus Chloroform oder Aceton) (DIMROTH, *B.* **32**, 791; *C.* **1901** I, 451). F: 232—233° (O.; M., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in siedendem Benzol (O.). Schwerer löslich in Benzol als o-Tolylquecksilberchlorid (DIM.). — Jodid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HgI$. *B.* Durch Einw. von Jod auf Di-p-tolyl-quecksilber (DR., O., *A.* **154**, 173). Täfelchen. F: 220°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, löslich in viel siedendem Alkohol, leichter in siedendem Benzol. — Nitrat. *B.* Beim Zutröpfeln einer Lösung von Stickstoffdioxyd NO_2 in Chloroform zu einer Chloroformlösung von Di-p-tolyl-quecksilber bei 0°, neben 4-Nitroso-toluol (KUNZ, *B.* **31**, 1529). Beim Hinzufügen einer kalten Lösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 in Chloroform zu einer auf —6° abgekühlten Chlorformlösung von Di-p-tolyl-quecksilber, neben p-Toluoldiazoniumnitrat und 4-Nitroso-toluol (K., *B.* **31**, 1528). Schuppen (aus Toluol). Schmilzt unscharf bei 186° bis 187°. — Acetat $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Di-p-tolyl-quecksilber mit Eisessig (DR., O., *A.* **154**, 174). Prismen. F: 153°. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, leichter löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

4. ***1¹-Hydroxymercuri-1-methyl-benzol, ω-Hydroxymercuri-toluol, Benzylquecksilberhydroxyd*** $C_7H_8OHg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HgCl$. *B.* Aus Benzylbordihydroxyd (S. 922) und einer konz. Quecksilberchloridlösung (KHOTINSKY, MELAMED, *B.* **42**, 3095). Niederschlag (aus sehr konz. Lösung).

[2-Nitro-benzyl]-quecksilberhydroxyd $C_7H_7O_3NHg = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HgCl$. *B.* Man kocht 2-Nitro-toluol mit gefälltem Quecksilberoxyd und verd. Natronlauge, filtriert das ausgeschiedene 2-Nitro-benzaldimercurioxyd $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}O$ (Bd. VII, S. 250) ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure (REISSERT, *B.* **40**, 4216; vgl. R., D. R. P. 182217; *C.* **1907** I, 1294). Farblose Nadeln. F: 145—146°; leicht löslich in Aceton, Benzol, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, sehr wenig in siedendem Wasser; löslich in Ätzalkali, durch Säuren wieder fällbar (R.). Geht bei längerer Einw. von verd. Salzsäure in der Wärme in Anthranil (Syst. No. 4195) über (KALLE & Co., D. R. P. 199317; *C.* **1908** II, 210).

3. Verbindungen $C_9H_{12}OHg = C_9H_{11} \cdot Hg \cdot OH$.

1. ***5-Hydroxymercuri-1.2.4-trimethyl-benzol, 5-Hydroxymercuri-pseudocumol, [2.4.5-Trimethyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd*** $C_9H_{12}OHg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot HgCl$. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-quecksilber (S. 948) und Quecksilberchlorid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, *B.* **28**, 591). Nadeln. F: 201°. — Bromid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot HgBr$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-quecksilber und Quecksilberbromid in alkoh. Lösung (M., *B.* **28**, 591). Krystallinisches Pulver. F: 211°. — Jodid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot HgI$. *B.* Durch Erhitzen von Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-quecksilber mit überschüssigem Quecksilberjodid und mit Alkohol im Druckrohr auf 130—140° (M., *B.* **28**, 591). Nadeln. F: 196—197°.

CH3, CH3, HO·Hg, CH3

2. ***2-Hydroxymercuri-1.3.5-trimethyl-benzol, eso-Hydroxymercuri-mesitylen, [2.4.6-Trimethyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd*** $C_9H_{12}OHg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot HgCl$. F: 200° (MICHAELIS, *B.* **28**, 592). — Bromid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot HgBr$. F: 194° (M.). — Jodid $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot HgI$. Nadeln. F: 178° (M.).

CH3, Hg·OH, CH3, CH3

4. 2-Hydroxymercuri-1-methyl-4-isopropyl-benzol, 2-Hydroxymercuri-p-cymol, Carvacrylquecksilberhydroxyd, $C_{10}H_{14}OHg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot HgCl$. Nadeln. F: 156° (MICHAELIS, *B.* **28**, 592). — Bromid $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot HgBr$. Nadeln. F: 163° (M.). — Jodid $(CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot HgI$. Nadeln. F: 169° (M.).

CH3 · Hg · OH CH(CH3)2

3. Verbindungen $C_nH_{2n-13} \cdot Hg \cdot OH$.

Verbindungen $C_{10}H_8OHg = C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot OH$.

1. ***1-Hydroxymercuri-naphthalin, α-Naphthylquecksilberhydroxyd*** $C_{10}H_8OHg = C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $C_{10}H_7 \cdot HgCl$. *B.* Durch Erhitzen von Di-α-naphthyl-quecksilber (S. 949) mit Quecksilberchlorid und Alkohol im Druckrohr auf 110° (OTTO, *J. pr.* [2] **1**, 185). Entsteht ferner neben anderen Verbindungen, wenn man Mercuriacetat in geschmolzenes Naphthalin einträgt, das Gemisch bis zur vollständigen Lösung auf 120° erhitzt und das erhaltene Produkt mit Kochsalzlösung vermischt; man treibt das überschüssige Naphthalin mit Wasserdampf ab, trocknet den Rückstand, extrahiert ihn mit Äther und löst das Zurückbleibende in 20 Tln. siedendem Amylalkohol; beim langsamen Erkalten der Lösung fallen bei etwa 80° die Hg-reicheren Verbindungen pulverförmig aus; man filtriert davon ab; die bei völligem Erkalten des Filtrats auskrystallisierenden Anteile werden abfiltriert, mit Chloroform kalt extrahiert und dann aus Benzol umkrystallisiert (DIMROTH, *C.* **1901 I**, 454; *B.* **35**, 2036). Blättchen (aus Benzol). F: 187° bis 188° (O.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in siedendem Benzol (O.). — Bromid $C_{10}H_7 \cdot HgBr$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Di-α-naphthyl-quecksilber in Schwefelkohlenstoff (OTTO, *A.* **154**, 190). Beim Erhitzen von Di-α-naphthyl-quecksilber mit Quecksilberbromid und Alkohol im Druckrohr auf 120—130° (O.). Nadeln. F: 195—196°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Jodid $C_{10}H_7 \cdot HgI$. *B.* Aus Di-α-naphthyl-quecksilber und Jod in Schwefelkohlenstoff (OTTO, *A.* **147**, 172; **154**, 189). Durch Erhitzen von Di-α-naphthyl-quecksilber mit Quecksilberjodid und Alkohol im Druckrohr auf 150° (O., *A.* **154**, 189). Nadeln. F: 185°. Löslichkeit wie beim Bromid. Beim Behandeln des Jodids in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam wird Di-α-naphthyl-quecksilber gebildet. — Nitrat. *B.* Aus α-Naphthylquecksilberchlorid und Silbernitrat in siedender alkoholischer Lösung (OTTO, *J. pr.* [2] **1**, 181). Beim Zutröpfeln einer auf 0° abgekühlten Lösung von Stickstoffdioxyd NO_2 in Chloroform zu einer auf —6° abgekühlten Chloroformlösung von Di-α-naphthyl-quecksilber (KUNZ, *B.* **31**, 1531). Beim Hinzufügen einer abgekühlten Lösung von Stickstoffsesquioxyd N_2O_3 in Chloroform zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von Di-α-naphthyl-quecksilber, neben α-Naphthalindiazoniumnitrat und anderen Produkten (K., *B.* **31**, 1530). Weiße Nadeln. — Acetat $C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Di-α-naphthyl-quecksilber mit Eisessig (OTTO, *A.* **147**, 175). Aus Naphthalin und Mercuriacetat beim Verschmelzen, neben anderen Verbindungen (DIMROTH, *C.* **1901 I**, 454; *B.* **35**, 2035). Nadeln (aus Alkohol). F: 154°; leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, weniger in Äther, unlöslich in Wasser (O., *A.* **147**, 175). Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure in Naphthalin, Essigsäure und Quecksilberchlorid (O., *A.* **147**, 177). Beim Erwärmen mit Wasser und Jod entstehen 1-Jod-naphthalin, Essigsäure, Jodsäure und Quecksilberjodid (O., *A.* **154**, 192). Zersetzt sich beim Erwärmen in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam unter Bildung von Quecksilber, Naphthalin und Essigsäure (O., *A.* **154**, 191). Alkoh. Schwefelammonium erzeugt erst einen weißen, unlöslichen Niederschlag, der beim Erwärmen im Druckrohr mit Schwefelammonium auf 100° Naphthalin, HgS und Essigsäure liefert (O., *A.* **154**, 191). — Butyrat. Nadeln. F: 200°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Buttersäure (OTTO, *A.* **154**, 193).

2. ***2-Hydroxymercuri-naphthalin, β-Naphthylquecksilberhydroxyd*** $C_{10}H_8OHg = C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $C_{10}H_7 \cdot HgCl$. *B.* Beim Kochen von Di-β-naphthyl-quecksilber (S. 949) in Amylalkohol mit Quecksilberchlorid (MICHAELIS, BEHRENS, *B.* **27**, 251). Nadeln. F: 271°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, leichter in heißem Chloroform und Amylalkohol. — Bromid $C_{10}H_7 \cdot HgBr$. *B.* Aus Di-β-naphthylquecksilber und Quecksilberbromid in siedendem Amylalkohol (M., B.). Nadeln. F: 266°. Schwerer löslich als das Chlorid. — Jodid $C_{10}H_7 \cdot HgI$. *B.* Aus Di-β-naphthylquecksilber und Quecksilberjodid in siedendem Amylalkohol (M., B.). Blättchen. F: 251°. Schwer löslich. — Formiat $C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot O \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Di-β-naphthyl-quecksilber mit wasserfreier Ameisensäure (M., B.). Blättchen (aus Alkohol). F: 155—158°. — Acetat $C_{10}H_7 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Di-β-naphthyl-quecksilber mit Eisessig (M., B.). Nadeln. F: 147—148°.

B. Bis-hydroxymercuri-kohlenwasserstoffe.

1. Verbindungen $C_nH_{2n-6}(Hg \cdot OH)_2$.

Bis-hydroxymercuri-cyclopentadien $C_5H_6O_2Hg_2 = C_5H_4(Hg \cdot OH)_2$. Vgl. hierzu Verbindung $(C_5H_4Cl_2Hg_2)_x$, Bd. V, S. 113.

2. Verbindungen $C_nH_{2n-8}(Hg \cdot OH)_2$.

1. **1.4-Bis-hydroxymercuri-benzol, p-Phenylen-bis-quecksilberhydroxyd** $C_6H_6O_2Hg_2 = C_6H_4(Hg \cdot OH)_2$. *B.* Aus dem 1.4-Bis-acetoxymercuri-benzol (s. u.) und wäßr. Kalilauge bei etwa 24-stündigem Stehen (PESCI, *R. A. L.* [5] **8 I**, 131). — Krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln (P.). — 1.4-Bis-acetoxymercuri-benzol, p-Phenylen-bis-quecksilberacetat $C_6H_4(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen von 2,5 g Diphenylquecksilber (S. 946) mit 9,5 g Mercuriacetat im Ölbade auf 150° (PESCI, *R. A. L.* [5] **8 I**, 131). Entsteht neben Phenylquecksilberacetat (S. 954) bei etwa 7-stündigem Erhitzen von thiophenfreiem Benzol mit festem Mercuriacetat im Druckrohr auf 110—120°; man trennt das p-Phenylen-bis-quecksilberacetat von dem Phenylquecksilberacetat durch Behandeln mit Benzol, in welchem das erstere unlöslich ist (DIMROTH, *B.* **32**, 760). Aus 10 ccm Benzol, 20 g Mercuriacetat und 30 ccm 20%iger Essigsäure im Druckrohr bei 120—130° (DI., *C.* **1901 I**, 451). Trennung von quecksilberreicheren Verbindungen (F: 240—250°) durch Eisessig: DIMROTH, *C.* **1901 I**, 451. Warzen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 228—230° (in einem auf 200° vorgewärmten Bad) (DI., *C.* **1901 I**, 451). Zersetzt sich gegen 230° (P.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und in siedendem Benzol (P.). Liefert bei 24-stündigem Behandeln mit Kalilauge das Dihydroxyd (s. o.) (P.).

2. **$1^1.1^1$-Bis-hydroxymercuri-1-methyl-benzol, ω.ω-Bis-hydroxymercuri-toluol, Benzalbisquecksilberhydroxyd** $C_7H_8O_2Hg_2 = C_6H_5 \cdot CH(Hg \cdot OH)_2$.

[2-Nitro-benzal]-bis-quecksilberhydroxyd $C_7H_7O_4NHg_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(Hg \cdot OH)_2$. Inneres Anhydrid und Salze s. Bd. VII, S. 250.

C. Tris-hydroxymercuri-kohlenwasserstoff.

1.2.4-Tris-hydroxymercuri-benzol $C_6H_6O_3Hg_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem 1.2.4-Tris-acetoxymercuri-benzol durch Kalilauge (PESCI, *R. A. L.* [5] **8 I**, 132). — Sehr kleine Warzen. Zersetzt sich beim Erhitzen; unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln. — 1.2.4-Tris-acetoxymercuri-benzol $C_6H_3(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Man erhitzt 3,5 g Diphenylquecksilber mit 16 g Mercuriacetat rasch auf 150—160°; man behandelt das Reaktionsprodukt mit einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumacetat, filtriert, versetzt das Filtrat mit verd. Essigsäure, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, filtriert nochmals und fällt aus der so gereinigten Lösung das Tris-acetoxymercuri-benzol durch Eisessig (P., *R. A. L.* [5] **8 I**, 132). Kleine Warzen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in siedender verdünnter Essigsäure, unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Hg·OH
·Hg·OH
Hg·OH

D. Tetrakis-hydroxymercuri-kohlenwasserstoff.

1.2.4.5-Tetrakis-hydroxymercuri-benzol $C_6H_6O_4Hg_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.4.5-Tetrakis-acetoxymercuri-benzol durch Kalilauge (PESCI, *R. A. L.* [5] **8 I**, 133). — Amorphes hellgelbes Pulver. Verpufft beim Erhitzen; unlöslich in den üblichen Mitteln; reagiert alkalisch. — 1.2.4.5-Tetrakis-acetoxymercuri-benzol $C_6H_2(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Erhitzen von 2 g Diphenylquecksilber mit 13 g Mercuriacetat auf 150—160° (P., *R. A. L.* [5] **8 I**, 133). Weißes Pulver. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Hg·OH
·Hg·OH
HO·Hg·
HO·Hg

E. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Hydroxymercuri-derivate des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = HO\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 110).

2-Hydroxymercuri-phenol und seine Derivate.

2-Hydroxymercuri-phenol, [2-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_6O_2Hg = HO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das [2-Oxy-phenyl]-quecksilberacetat entsteht neben [4-Oxy-phenyl]-quecksilberacetat und 2.4-Bis-acetoxymercuri-phenol beim Erwärmen von Phenol mit Mercuriacetat in konzentriert-wäßriger Lösung auf dem Wasserbad; zunächst scheidet sich das 2.4-Bis-acetoxymercuri-phenol aus; die von diesem abfiltrierte Mutterlauge versetzt man heiß mit Natriumchloridlösung und filtriert von dem sofort ausfallenden [4-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 961) sogleich ab; aus dem Filtrat krystallisiert [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid aus (Dimroth, *B.* **31**, 2154; **32**, 762; **35**, 2853; *C.* **1901** I, 451; vgl. Organic Syntheses, Collective Vol. I [New York 1932], S. 155). — [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid löst sich in verd. Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes des [2-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyds (D., *C.* **1901** I, 451; *B.* **35**, 2854); aus der Lösung dieses Salzes wird durch Kohlendioxyd Anhydro-[2-oxy-phenylquecksilberhydroxyd] $C_6H_4{<}^{O}_{Hg}$ (s. u.) gefällt (D., *B.* **32**, 764; **35**, 2854; *C.* **1901** I, 451). Verdünnte heiße Salpetersäure liefert 2-Nitro-phenol (D., *C.* **1901** I, 451). Durch Natriumthiosulfat entsteht Bis-[2-oxy-phenyl]-quecksilber (S. 949) (D., *C.* **1901** I, 451; *B.* **35**, 2855). Kalte Zinnchlorürlösung reduziert zu Quecksilber und Phenol (D., *C.* **1901** I, 451). Wird durch Kochen mit Salzsäure in Quecksilberchlorid und Phenol gespalten (D., *B.* **31**, 2155). Ätherische Jodlösung bewirkt sofort Zerfall in Quecksilberjodid und 2-Jod-phenol (Bd. VI, S. 207) (D., *B.* **31**, 2155). Behandelt man das Natriumsalz $NaO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$(?) in Alkohol mit Methyljodid, so entsteht [2-Methoxy-phenyl]-quecksilberjodid (S. 960) (D., *B.* **31**, 2155). [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid läßt sich durch Behandlung mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer wie in essigsaurer Lösung in [5-Benzolazo-2-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 976) überführen (D., *C.* **1901** I, 492; *B.* **35**, 2859).

Chlorid $HO\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. Lanzettförmige Krystalle. F: 152,5° (D., *B.* **31**, 2155). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Chloroform (D., *C.* **1901** I, 451).

Natriumsalz $NaO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$(?) In konz. Natronlauge wenig lösliche Blättchen (D., *C.* **1901** I, 451; vgl. D., *B.* **35**, 2854). — Kaliumsalz $KO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$(?). Auch in konz. Kalilauge leicht löslich (D., *C.* **1901** I, 451).

Anhydro-[2-oxy-phenylquecksilberhydroxyd], o-Phenylenquecksilberoxyd $C_6H_4OHg = C_6H_4{<}^{O}_{Hg}$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (Dimroth, *B.* **32**, 764; *C.* **1901** I, 451). — *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine alkal. Lösung von [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (D., *B.* **32**, 764; **35**, 2854; *C.* **1901** I, 451). — Krystalle (aus Phenol). Unlöslich in Sodalösung, leicht löslich in Alkalien und Sauerstoffsäuren (D., *C.* **1901** I, 451). — Natriumnitrit fällt die sauren Lösungen blutrot und fällt dann einen dunkelrotbraunen Niederschlag (D., *C.* **1901** I, 451).

2-Hydroxymercuri-anisol, [2-Methoxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_7H_8O_2Hg = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Die halogenwasserstoffsauren Salze entstehen durch Erhitzen von Bis-[2-methoxy-phenyl]-quecksilber (S. 949) mit dem entsprechenden Quecksilberhaloid in alkoh. Lösung (Michaelis, Geisler, *B.* **27**, 257). Das Jodid entsteht auch durch Kochen des Natriumsalzes des [2-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyds (s. o.) mit Methyljodid und Alkohol (Dimroth, *B.* **31**, 2155) oder durch Kochen von [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid mit Methyljodid, Natronlauge und Methylalkohol (D., *C.* **1901** I, 451). Das Acetat entsteht beim Kochen von Bis-[2-methoxy-phenyl]-quecksilber mit Eisessig (M., G., *B.* **27**, 257). Das Acetat entsteht in geringer Menge auch beim Erwärmen von Mercuriacetat mit überschüssigem Anisol (Bd. VI, S. 138) auf dem Wasserbade, neben viel [4-Methoxy-phenyl]-quecksilberacetat (D., *B.* **35**, 2867). — Die Salze geben bei Behandlung mit einer Lösung von Zinnchlorür in Natronlauge Bis-[2-methoxy-phenyl]-quecksilber und Quecksilber (D., *B.* **35**, 2853). — Chlorid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HgCl$.

Nädelchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Chloroform). F: 173—174°; schwer löslich in kaltem Benzol (M., G.). — Bromid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HgBr$. F: 183° (M., G.). — Jodid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HgI$. Nadeln. F: 168° (D., *C.* **1901** I, 451), 165° (M., G.). — Acetat $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (M., G.).

2 - Hydroxymercuri - phenetol, [2 - Äthoxy - phenyl] - quecksilberhydroxyd $C_8H_{10}O_2Hg = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Die halogenwasserstoffsauren Salze entstehen durch Erhitzen von Bis-[2-äthoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) mit den entsprechenden Quecksilberhaloiden in alkoh. Lösung (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 261). Das Jodid entsteht auch aus [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 959) mit Äthyljodid in alkalisch-alkoholischer Lösung, neben Bis-[2-äthoxy-phenyl]-quecksilber (DIMROTH, *B.* **32**, 763). — Chlorid $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. Nadeln. F: 132°; leicht löslich in Chloroform und Benzol (M., G.). — Bromid $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HgBr$. Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 121° (M., G.). — Jodid $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HgI$. Prismen (aus Benzol). F: 111° (M., G.), 111,5° (D.). — Acetat $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Täfelchen. F: 150,5° (M., G.).

[2 - Benzoyloxy - phenyl] - quecksilberhydroxyd $C_{13}H_{10}O_3Hg = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. — *B.* Das Chlorid entsteht aus [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 959) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (DIMROTH, *B.* **31**, 763). — Chlorid $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 204°.

I. OH; ·Hg·OH; NO_2 II. O; ·Hg·OH; NO_2Na

4 - Nitro - 2 - hydroxymercuri - phenol, [5 - Nitro - 2 - oxy - phenyl] - quecksilberhydroxyd $C_6H_5O_4NHg$, Formel I. *B.* Aus dem Natriumsalz der aci-Nitro-Form (Formel II) und einem kleinen Überschuß an verd. Schwefelsäure oder aus 2-Hydroxymercuri-[aci-4-nitro-phenol]-anhydrid (s. u.) und einer Sauerstoffsäure (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1115). — Amorphes Pulver. F: 206°; die Lösung in Pyridin ist sehr schwach gelb, die Lösung in Aceton, Alkohol oder Essigester ganz farblos (H., A.). Bindet bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül Ammoniak, bei —10° ein zweites Molekül, das es bei gewöhnlicher Temperatur wieder abgibt (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009).

Chlorid $HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot HgCl$. *B.* Aus 2-Hydroxymercuri-[aci-4-nitro-phenol]-anhydrid und Salzsäure (H., A.). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 175°. In Alkohol und Essigester fast farblos löslich.

Natriumsalz der aci-Nitro-Form, Formel II. *B.* Aus [5-Nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (s. o.) und Natronlauge (H., A.). — Krystalle (aus Wasser) mit $^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. Verpufft beim Erhitzen.

2-Hydroxymercuri-[aci-4-nitro-phenol]-anhydrid $C_6H_3O_3NHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von 3,5 g 4-Nitro-phenolnatrium (Bd. VI, S. 226) in Alkohol mit einer wäßr. Lösung von 3,2 g Mercuriacetat und kocht längere Zeit (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1114). — Gelbes Pulver. Löslich in Pyridin, etwas löslich in Wasser, sonst unlöslich. — Wird durch Jod in 2-Jod-4-nitro-phenol (Bd. VI, S. 249) verwandelt. — Verbindung mit Pyridin $C_6H_3O_3NHg + C_5H_5N$. Rotes Pulver (aus Pyridin + Äther). Verliert bei 190° das Pyridin.

(Formel: O; ·Hg; O:N O)

III. OH; O_2N; ·Hg·OH; NO_2 IV. O; O_2N; ·Hg·OH; NO_2Na

4.6 - Dinitro - 2 - hydroxymercuri - phenol, [3.5 - Dinitro - 2 - oxy - phenyl] - quecksilberhydroxyd $C_6H_4O_6N_2Hg$, Formel III. *B.* Aus dem Natriumsalz der aci-Nitro-Form (Formel IV) beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1113). Aus 2-Hydroxymercuri-[aci-4.6-dinitro-phenol]-anhydrid (s. u.) durch Einw. von verd. Schwefelsäure (H., A., *B.* **39**, 1108). — Fast farbloses Pulver (aus absol. Alkohol). Leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe, mäßig löslich in Alkohol und Essigester ohne Farbe.

Chlorid $HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot HgCl$. *B.* Aus 2-Hydroxymercuri-[aci-4.6-dinitro-phenol]-anhydrid und verd. Salzsäure (H., A.). — Farbloses Krystallpulver (aus Alkohol durch Wasser). F: 182° (Zers.). Unlöslich in Wasser. Die Lösungen in organischen Mitteln sind fast farblos.

Natriumsalz der aci-Nitro-Form, Formel IV. *B.* Aus [3.5-Dinitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (s. o.) und Natronlauge (H., A.). — Orangerote Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol) mit $1H_2O$. Explodiert beim Erhitzen.

2-Hydroxymercuri-[aci-4.6-dinitro-phenol]-anhydrid $C_6H_2O_5N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei anhaltendem Kochen von frisch gefälltem Quecksilberoxyd mit 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) in wäßr. Lösung (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1112). — Citronengelbes Pulver. Leicht löslich in heißem Pyridin. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, sonst unlöslich. Liefert

(Formel: O; O_2N; ·Hg; O:N—O)

mit Brombromkaliumlösung 6-Brom-2.4-dinitro-phenol (Bd. VI, S. 261). Liefert mit verd. Salzsäure [3.5-Dinitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 960), mit verd. Schwefelsäure [3.5-Dinitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 960), mit Natronlauge das Natriumsalz der aci-Nitro-Form des 4.6-Dinitro-2-hydroxymercuri-phenols. — Verbindung mit Pyridin $C_6H_2O_5N_2Hg + C_5H_5N$. Gelb. Unlöslich. Verliert beim Erhitzen das Pyridin.

Derivate des 3-Hydroxymercuri-phenols.

2.4.6-Trinitro-3-hydroxymercuri-phenol, [2.4.6-Trinitro-3-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_3O_8N_3Hg$, Formel I. *B.* Aus 3-Hydroxymercuri-[aci-2.4.6-trinitro-phenol]-anhydrid (s. u.) und verd. Schwefelsäure (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1111). — Fast farblos. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

I. OH; O_2N; NO_2; Hg·OH; NO_2 II. O; O_2N; :NO_2Na; Hg·OH; NO_2

Chlorid $HO\cdot C_6H(NO_2)_3\cdot HgCl$. *B.* Aus 3-Hydroxymercuri-[aci-2.4.6-trinitro-phenol]-anhydrid und verd. Salzsäure (H., A.). — Schwach gelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Pyridin mit tiefgelber, schwer in Chloroform mit hellgelber Farbe. Liefert mit Natronlauge das Natriumsalz der aci-Nitro-Form.

Natriumsalz der aci-Nitro-Form, Formel II. *B.* Aus [2.4.6-Trinitro-3-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (s. o.) und Natronlauge (H., A.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen.

3-Hydroxymercuri-[aci-2.4.6-trinitro-phenol]-anhydrid $C_6HO_7N_3Hg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 8,4 g Quecksilberoxyd mit einer Lösung von 15 g Pikrinsäure (Bd. VI, S. 265) in 800 ccm Wasser (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1110). — Citronengelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich. — Liefert mit verd. Salzsäure [2.4.6-Trinitro-3-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (s. o.), mit verd. Schwefelsäure [2.4.6-Trinitro-3-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd (s. o.).

O; O_2N; :N(:O); O; Hg; NO_2

4-Hydroxymercuri-phenol und seine Derivate.

4-Hydroxymercuri-phenol, [4-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_6O_2Hg = HO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* s. im Artikel [2-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd (S. 959). — [4-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid löst sich in verd. Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes des [4-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyds (D., *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2854); aus der Lösung dieses Salzes wird durch Kohlendioxyd Bis-[(4-oxy-phenyl)-quecksilber]-oxyd (s. u.) gefällt (D., *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2854). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Quecksilberchlorid und Phenol (D., *B.* **31**, 2155). Mit äther. Jodlösung entsteht Quecksilberjodid und 4-Jod-phenol (Bd. VI, S. 208) (D., *B.* **31**, 2155). Läßt man auf eine ätzalkalische Lösung des Chlorids Benzoldiazoniumchlorid einwirken, so erhält man als Hauptprodukt 4-Oxy-azobenzol (S. 96); daneben entsteht in geringer Menge [3-Benzolazo-4-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd, das sich in Form seines Chlorids $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot HgCl$ (S. 976) isolieren läßt (D., *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2862).

Chlorid $HO\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. Blättchen (aus Aceton). F: 224—225°; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (D., *B.* **31**, 2155).

Natriumsalz $NaO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$(?) Nadeln (D., *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2854). — Kaliumsalz $KO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$(?). Blättchen (D., *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2854).

Bis-[(4-oxy-phenyl)-quecksilber]-oxyd $C_{12}H_{10}O_3Hg_2 = (HO\cdot C_6H_4\cdot Hg)_2O$. *B.* Man löst [4-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid in verd. Natronlauge und leitet in die alkal. Lösung Kohlendioxyd ein (DIMROTH, *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2854). — Krystallinisches Pulver (aus Phenol durch Alkohol). Zersetzt sich langsam bei 180°. Nur in siedendem Phenol löslich.

4-Hydroxymercuri-anisol, [4-Methoxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_7H_8O_2Hg = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Die halogenwasserstoffsauren Salze entstehen aus Bis-[4-methoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) und dem entsprechenden Quecksilberhaloid, beide gelöst in Alkohol (MICHAELIS, RABINERSON, *B.* **23**, 2344). Das Chlorid entsteht ferner bei längerem Kochen der Verbindung von Tris-[4-methoxy-phenyl]-stibin mit Quecksilberchlorid $(CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_3Sb + HgCl_2$ (S. 893) mit Alkohol (LÖLOFF, *B.* **30**, 2836). Das Jodid wird auch gebildet, wenn man das Natriumsalz des [4-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyds (s. o.) mit Methyljodid und Alkohol kocht (DIMROTH, *B.* **31**, 2155). Das Acetat entsteht durch Erwärmen von Mercuriacetat mit überschüssigem Anisol auf dem Wasserbad, neben geringen Mengen [2-Methoxy-phenyl]-quecksilberacetat (S. 960) (D., *B.* **35**, 2867). Das Acetat entsteht ferner beim Kochen von

Bis-[4-methoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) mit Eisessig (M., R., *B.* **23**, 2345). — Chlorid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. Blättchen. F: 239°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform (M., R.). — Bromid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. Blättchen. F: 187° (M., R.). — Jodid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgI$. Blättchen. F: 227° (M., R.). — Acetat $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 176,5° (M., R.; D., *B.* **35**, 2867). Schwer löslich in heißem Wasser (M., R.).

Bis-[(4-methoxy-phenyl)-quecksilber]-oxyd $C_{14}H_{14}O_3Hg_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg)_2O$. *B.* Beim Erwärmen von [4-Methoxy-phenyl]-quecksilberhaloid mit wäßr. Sodalösung (MICHAELIS, RABINERSON, *B.* **23**, 2345). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 177°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und heißer Sodalösung. Reagiert alkalisch.

4-Hydroxymercuri-phenetol, [4-Äthoxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_8H_{10}O_2Hg = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Die halogenwasserstoffsauren Salze entstehen aus Bis-[4-äthoxy-phenyl]-quecksilber (S. 950) mit den entsprechenden Quecksilberhaloiden in Alkohol (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 258). Das Chlorid entsteht ferner beim Kochen der Verbindung von Tris-[4-äthoxy-phenyl]-stibin mit Quecksilberchlorid $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_3Sb + HgCl_2$ (S. 893) mit Alkohol (LÖLOFF, *B.* **30**. 2842). Das Cyanid wird beim Erhitzen von Bis-[4-äthoxy-phenyl]-quecksilber mit Quecksilbercyanid im geschlossenen Rohr auf 120° erhalten (M., G., *B.* **27**, 260). Das Acetat entsteht beim Erwärmen von überschüssigem Phenetol (Bd. VI, S. 140) mit Mercuriacetat auf dem Wasserbad (DIMROTH, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2867). Das Acetat entsteht ferner durch Kochen von Bis-[4-äthoxy-phenyl]-quecksilber mit Eisessig (M., G.). — Chlorid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. Nädelchen. F: 234°; leicht löslich in heißem Benzol und Chloroform (M., G.). — Bromid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. Nädelchen (aus Benzol), Blättchen (aus Chloroform). F: 241,5°; schwer löslich in Alkohol (M., G.). — Jodid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgI$. Nädelchen. F: 216° (M., G.). — Cyanid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot CN$. Blättchen (aus Alkohol). F: 158—159°; sehr leicht löslich in Alkohol (M., G.). — Acetat $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Täfelchen (aus verd. Essigsäure), Nadeln (aus Alkohol) (M., G.). F: 162° (D., *B.* **35**, 2867). — Propionat $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 116°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Benzol (M., G.). — Butyrat $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nädelchen. F: 129° (M., G.). — Rhodanid $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot SCN$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 210°; schwer löslich in Alkohol und Benzol (M., G.).

Bis-[(4-äthoxy-phenyl)-quecksilber]-oxyd $C_{16}H_{18}O_3Hg_2 = (C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg)_2O$. *B.* Beim Behandeln von [4-Äthoxy-phenyl]-quecksilberchlorid (s. o.) mit einer heißen wäßrigen Sodalösung (MICHAELIS, GEISLER, *B.* **27**, 258). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und heißer Sodalösung.

[4-Benzoyloxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{13}H_{10}O_3Hg = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. *B.* Das Chlorid entsteht aus [4-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 961) nach SCHOTTEN-BAUMANN (DIMROTH, *B.* **32**, 763). — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. Blättchen (aus Benzoesäureester). F: 275—276°.

2-Nitro-4-hydroxymercuri-phenol, [3-Nitro-4-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_5O_4NHg$, Formel I. *B.* Aus dem Natriumsalz der aci-Nitro-Form (Formel II) beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1116). — Schwachgelbe Nadeln. F: 240—250° (Zers.); leicht löslich in Aceton mit schwach gelber Farbe, schwerer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser (H., A.). — Bindet bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül Ammoniak, bei —10° ein zweites Molekül, das bei gewöhnlicher Temperatur wieder entweicht (KORCZYŃSKI, *C.* **1908** II, 2009).

I. OH, NO_2, Hg·OH   II. O, $:NO_2Na$, Hg OH

Chlorid $HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot HgCl$. *B.* Aus 4-Hydroxymercuri-[aci-2-nitro-phenol]-anhydrid (s. u.) und verd. Salzsäure (H., A.). — Gelbliche Krystalle (aus absol. Alkohol oder Aceton). Löslich in Pyridin mit gelber Farbe, in Essigester, Aceton ohne Farbe, unlöslich in Chloroform.

Natriumsalz der aci-Nitro-Form, Formel II. *B.* Aus [3-Nitro-4-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (s. o.) und ziemlich konz. Natronlauge (H., A.). — Tiefrote Krystalle (aus verd. Alkohol).

4-Hydroxymercuri-[aci-2-nitro-phenol]-anhydrid $C_6H_3O_3NHg$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 2-Nitro-phenolnatrium (Bd. VI, S. 213) mit einer wäßr. Lösung von Mercuriacetat und kocht (HANTZSCH, AULD, *B.* **39**, 1115). — Gelber Niederschlag. Unlöslich. — Gibt mit Bromlösung 4-Brom-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 243).

O, :N:O, Hg—O

2.4-Bis-hydroxymercuri-phenol und seine Derivate.

2.4-Bis-hydroxymercuri-phenol $C_6H_6O_3Hg_2$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* s. im Artikel [2-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd, S. 959. — Liefert in verd. Natronlauge mit Benzoldiazoniumchlorid hauptsächlich 4-Benzolazo-2-hydroxymercuri-phenol ([5-Benzolazo-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd, S. 976) und Quecksilberoxyd (DIMROTH, *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2863); daneben entsteht in geringer Menge 2-Benzolazo-4.6-bis-hydroxymercuri-phenol, das sich in Form seines Dichlorids $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(HgCl)_2 \cdot OH$ (S. 976) isolieren läßt (D., *B.* **35**, 2863).

OH
Hg·OH
Hg·OH

Dichlorid, 2.4-Bis-chlormercuri-phenol $HO \cdot C_6H_3(HgCl)_2$. *B.* Aus 2.4-Bis-acetoxymercuri-phenol (s. u.) mit Natriumchloridlösung (DIMROTH, *B.* **32**, 763). Unlösliches Pulver. Zersetzt sich gegen 258°, ohne zu schmelzen. — Diacetat, 2.4-Bis-[acetoxymercuri]-phenol $HO \cdot C_6H_3(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* s. in dem Artikel [2-Oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd, S. 959. Sägeartige Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 216—217° (D., *B.* **31**, 2154). In Phenol und Eisessig leicht löslich; in warmer Sodalösung löslich (D., *C.* **1901** I, 452).

O-Benzoyl-2.4-bis-hydroxymercuri-phenol $C_{13}H_{10}O_4Hg_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(Hg \cdot OH)_2$. Nur als Dichlorid bekannt. — *B.* Das Dichlorid entsteht aus 2.4-Bis-chlormercuri-phenol (s. o.) nach SCHOTTEN-BAUMANN (DIMROTH, *B.* **32**, 763). — Dichlorid, O-Benzoyl-2.4-bis-chlormercuri-phenol $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(HgCl)_2$. Unlösliches Pulver.

2. Hydroxymercuri-derivate des 4-Oxy-toluols (p-Kresols) $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. VI, S. 389).

3-Hydroxymercuri-4-oxy-toluol, 2-Hydroxymercuri-p-kresol[1]**, [6-Oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd** $C_7H_8O_2Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* 3-Acetoxymercuri-4-oxy-toluol ([6-Oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberacetat) entsteht neben 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-oxy-toluol (S. 964), wenn man zu einer Lösung von 21,6 g Quecksilberoxyd in 500 ccm Wasser und 18 g Eisessig 10,8 g p-Kresol, gelöst in wenig Alkohol, gibt und auf dem Wasserbade erwärmt; es scheidet sich zunächst das 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-oxy-toluol in fast reiner Form ab; die von diesem abfiltrierte Mutterlauge versetzt man heiß mit Natriumchloridlösung, es scheidet sich das 3-Chlormercuri-4-oxy-toluol aus, das durch 3.5-Bis-chlormercuri-4-oxy-toluol verunreinigt ist; zur Reindarstellung des ersteren zieht man das Gemisch mit kaltem Alkohol aus, destilliert den Alkohol teilweise ab, fällt mit Wasser und krystallisiert aus Benzol um (DIMROTH, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2856). Das Natriumsalz des 3-Hydroxymercuri-4-oxy-toluols wird erhalten, wenn man das 3-Chlormercuri-4-oxy-toluol durch Behandeln seiner Lösung in Natronlauge mit Kohlendioxyd oder durch Eintragen seiner alkoholischen Lösung in heiße verdünnte Sodalösung in die Anhydroverbindung $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {O \atop Hg} \rangle$ (s. u.) überführt, diese mit einem geringen Überschuß von etwa 12%iger Natronlauge vorsichtig erwärmt und die erhaltene Lösung, vor Kohlendioxyd geschützt, erkalten läßt (D., *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2858). — Reagiert mit Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung unter Bildung eines roten Produktes, das beim Umkrystallisieren aus wenig Eisessig [5-Benzolazo-6-oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberacetat (S. 978) gibt.

CH_3
Hg·OH
OH

Chlorid $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot HgCl$. Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 166° zu einer klaren Flüssigkeit, die sich bei etwa 176° unter Zersetzung trübt und bei 183° wieder fest wird (D., *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2857). — Jodid $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot HgI$. *B.* Aus dem Chlorid und Kaliumjodid in Wasser (D., *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2857). Nädelchen. Färbt sich bei 145° gelblich, bei 170° rot, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. Liefert bei Behandlung mit Jodjodkaliumlösung 3-Jod-4-oxy-toluol (Bd. VI, S. 411). — Acetat $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der Anhydroverbindung $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {O \atop Hg} \rangle$ (s. u.) durch heiße verdünnte Essigsäure (D., *B.* **35**, 2858). Eine weitere Bildung s. o. Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmilzt, in ein auf 150° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 163° unter Zersetzung.

Natriumsalz $NaO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und konz. Natronlauge. Zersetzt sich am Licht.

Anhydro-[3-hydroxymercuri-4-oxy-toluol] $C_7H_6OHg = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {O \atop Hg} \rangle$. *B.* Durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine alkal. Lösung von 3-Chlormercuri-4-oxy-toluol (s. o.)

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

oder durch Eintragen einer alkoh. Lösung von 3-Chlormercuri-4-oxy-toluol in eine verdünnte siedende Lösung der berechneten Menge Soda (DIMROTH, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2858). — Pulver. Löslich in heißem Phenol, sonst unlöslich.

[6-Benzoyloxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{14}H_{12}O_3Hg = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. *B.* Das Chlorid entsteht aus 3-Chlormercuri-4-oxy-toluol ([6-Oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberchlorid, S. 963) durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN (DIMROTH, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2859). — Chlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot HgCl$. Nadeln (aus Benzol). F: 241—242°.

3.5-Bis-hydroxymercuri-4-oxy-toluol, 2.6-Bis-hydroxymercuri-p-kresol[1]) $C_7H_8O_3Hg_2$, s. nebenstehende Formel. Nur als Diacetat bekannt. — Diacetat, 3.5-Bis-acetoxymercuri-4-oxy-toluol $HO \cdot C_6H_2(CH_3)(Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* s. in dem Artikel 3-Hydroxymercuri-4-oxy-toluol. — Körnige Krystalle mit 1 H_2O, die sich gegen 200° unter Rotfärbung zersetzen (DIMROTH, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2857).

CH3 / HO·Hg· ·Hg·OH / OH

3. Hydroxymercuri-derivate der Monooxy-Verbindungen $C_{10}H_{14}O$.

1. ***Hydroxymercuri-derivate des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols (Thymols)*** $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ (Bd. VI, S. 532).

2(?)-Hydroxymercuri-3-oxy-p-cymol, 2(?)-Hydroxymercuri-thymol[2]), **[6(?)-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd** $C_{10}H_{14}O_2Hg$, s. nebenstehende Formel[3]). Nur als Chlorid bekannt. — *B.* Das Chlorid wird erhalten, wenn man 10,6 g Mercuriacetat in Alkohol und etwas Eisessig löst, die Lösung in eine heiße alkoholische Lösung von 5 g Thymol (Bd. VI, S. 532) gießt, 1 Stde. kocht, nach dem Erkalten von geringen Mengen des zunächst auskrystallisierenden 2.6-Bis-acetoxymercuri-3-oxy-p-cymols (s. u.) abfiltriert und das Filtrat mit Kochsalzlösung versetzt; das sich ausscheidende 2(?)-Chlormercuri-3-oxy-p-cymol trennt man von etwas beigemengtem 2.6-Bis-chlormercuri-3-oxy-p-cymol durch Umkrystallisieren aus 40⁰/₀igem Alkohol (DIMROTH, *B.* **35**, 2864). — Chlorid $HO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot HgCl$. Nadeln (aus 40⁰/₀igem Alkohol). F: 139,5°. Löst sich leicht in verd. Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes $NaO \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot Hg \cdot OH$, das aus der alkal. Lösung durch konz. Natronlauge in Nadeln gefällt wird.

CH3 / ·Hg·OH(?) / ·OH / CH(CH3)2

2.6-Bis-hydroxymercuri-3-oxy-p-cymol, 2.4-Bis-hydroxymercuri-thymol[2]) $C_{10}H_{14}O_3Hg_2$, s. nebenstehende Formel[4]). Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das Diacetat entsteht durch Kochen von 1 Mol.-Gew. Thymol (Bd. VI, S. 532) mit 2 Mol.-Gew. Mercuriacetat in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig (DIMROTH, *B.* **35**, 2865).

CH3 / HO·Hg· ·Hg·OH / ·OH / CH(CH3)2

Diacetat, 2.6-Bis-acetoxymercuri-3-oxy-p-cymol $HO \cdot C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus Essigester + Eisessig). Schmilzt, in ein auf 190° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 215—216° unter Zersetzung.

Natriumsalz. Blättchen.

2. ***Hydroxymercuri-derivate eines Oxy-dicyclopentadien-dihydrids*** $C_{10}H_{14}O$.

Hydroxymercuri-methoxy-dicyclopentadiendihydrid $C_{11}H_{16}O_2Hg =$

HC — CH·CH — CH·O·CH3 / HC·CH2·CH·CH·CH2·CH·Hg·OH oder HC— CH·CH CH·Hg·OH / HC·CH2·CH·CH·CH2·CH·O·CH3. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid, Chlormercuri-methoxy-dicyclopentadien-dihydrid $CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_{12} \cdot HgCl$. *B.* Aus 35 g Quecksilberchlorid in 200 ccm acetonfreiem Methylalkohol und 5 ccm Dicyclopentadien (Bd. V, S. 495) (K. A. HOFMANN, SEILER, *B.* **39**, 3188). Schwachgelbe Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther.

---

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Thymol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd VI, S. 532.

[3]) Zur Formulierung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] MAMELI, MAMELI-MANNESSIER, *G.* **52** II, 7.

[4]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910]: RUPP, *Ar.* **255**, 192; MAMELI, MAMELI-MANNESSIER, *G.* **52** II, 2, 11.

Aceton, Benzol, Gasolin und Eisessig. Bei der Einw. von Salzsäure oder beim Kochen mit Kaliumcyanidlösung wird Dicyclopentadien zurückgebildet. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Benzoesäure entsteht Benzoesäuremethylester.

Hydroxymercuri-äthoxy-dicyclopentadiendihydrid $C_{12}H_{18}O_2Hg = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_{12}\cdot Hg\cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid, Chlormercuri-äthoxy-dicyclopentadiendihydrid $C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_{12}\cdot HgCl$. *B.* Aus 35 g Quecksilberchlorid in 150 ccm Alkohol und 5 ccm Dicyclopentadien (K. A. HOFMANN, SEILER, *B.* **39**, 3189). Farblose Prismen (aus wäßr. Methylalkohol). F: 98°. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Benzoesäure entsteht Benzoesäureäthylester.

Hydroxymercuri-isoamyloxy-dicyclopentadiendihydrid $C_{15}H_{24}O_2Hg = C_5H_{11}\cdot O\cdot C_{10}H_{12}\cdot Hg\cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid, Chlormercuri-isoamyloxy-dicyclopentadiendihydrid $C_5H_{11}\cdot O\cdot C_{10}H_{12}\cdot HgCl$. *B.* Beim Schütteln von 150 ccm gesättigter wäßriger Quecksilberchloridlösung, mit 10 ccm Isoamylalkohol und 5 ccm Dicyclopentadien (K. A. HOFMANN, SEILER, *B.* **39**, 3190). Schweres Öl, das bei etwa —12° krystallinisch erstarrt.

b) Hydroxymercuri-derivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

3-Hydroxymercuri-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2), [3-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_{12}O_2Hg = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot OH\\ CH_2\cdot CH\cdot Hg\cdot OH\end{matrix}$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Bromid $HO\cdot C_{10}H_{10}\cdot HgBr$. *B.* Man gibt zu einer Lösung des Acetats in Kalilauge Kaliumbromidlösung und leitet Kohlendioxyd ein (SAND, GENSSLER, *B.* **36**, 3706). Krystalle (aus Benzol). F: 159°. — Jodid $HO\cdot C_{10}H_{10}\cdot HgI$. *B.* Man versetzt eine Lösung des Acetats in Kalilauge mit einer Kaliumjodidlösung (S., G.). Krystalle (aus Benzol). F: 156°. — Acetat. *B.* Aus Naphthalin-dihydrid-(1.4) (Bd. V, S. 518) in Äther und einer wäßr. Lösung von Mercuriacetat (S., G.). Nadeln (aus Benzol oder Ligroin). F: 122°.

c) Hydroxymercuri-derivat einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$.

1-Hydroxymercuri-naphthol-(2), [2-Oxy-naphthyl-(1)]-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_8O_2Hg = HO\cdot C_{10}H_6\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das Chlorid entsteht bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid auf 1 Mol.-Gew. β-Naphtholkalium in wäßr. Lösung (DESESQUELLE, *Bl.* [3] **11**, 264; DIMROTH, *B.* **31**, 2156; vgl. auch POUCHET, *C. r.* **106**, 276). Das Acetat entsteht beim Vermischen einer filtrierten Lösung von Mercuriacetat, hergestellt aus 20 g Quecksilberoxyd und 520 ccm Eisessig, mit einer eisessigsauren Lösung von 13,2 g β-Naphthol (BAMBERGER, *B.* **31**, 2624). Bei der Einw. von Essigsäure auf Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-quecksilber (S. 950) (DE.; DI.). — Chlorid $HO\cdot C_{10}H_6\cdot HgCl$. Krystalle (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser (DE.). — Acetat $HO\cdot C_{10}H_6\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 185° unter Zersetzung; kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in verd. Natronlauge; wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure wieder abgeschieden (B.). Beim Aufkochen mit verd. Salzsäure wird β-Naphthol abgespalten (B.). Beim Eingießen von Benzoldiazoniumchloridlösung in eine alkal. Lösung fällt sofort 1-Benzolazo-naphthol-(2) (S. 162) aus (B.).

2. Hydroxymercuri-derivate der Dioxy-Verbindungen.

a) Hydroxymercuri-derivat einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n}O_2$.

2-Hydroxymercuri-1-methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(1), [1.8-Dioxy-p-menthyl-(2)]-quecksilberhydroxyd, Hydroxymercuri-terpin $C_{10}H_{20}O_3Hg = (CH_3)(HO)C<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\ CH(Hg\cdot OH)\cdot CH_2\end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. Sterisch dem trans-Terpin (Bd. VI, S. 747) entsprechend. Nur in Form des Jodids bekannt, das in zwei Formen auftritt.

Labiles Jodid, labiles Jodmercuri-trans-terpin, „labiles (β)-Quecksilber-trans-terpinjodid" $C_{10}H_{19}O_2IHg = (CH_3)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{CH(HgI)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Wird neben dem stabilen Jodid (s. u.) und Jodmercuri-cineol $CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow CH_2 - CH_2 \searrow}{\genfrac{}{}{0pt}{}{- O—C(CH_3)_2 -}{\searrow CH(HgI)—CH_2 \nearrow}}CH$ (Syst. No. 2665) erhalten, wenn man auf dl-α-Terpineol (Bd. VI, S. 58) eine alkal. Mercurisalzlösung einwirken läßt, die erhaltene Lösung stark alkalisch macht und mit Kaliumjodid versetzt; aus der Lösung scheidet sich sofort das Jodmercuri-cineol ab, das abfiltriert wird; aus dem Filtrat krystallisiert bei mehrtägigem Stehen das stabile Jodid des Hydroxymercuri-trans-terpins aus; die von diesem abfiltrierte Lösung liefert beim Einleiten von Kohlendioxyd das labile Jodid des Hydroxymercuri-trans-terpins (SAND, SINGER, *B.* **35**, 3174, 3181; SA., *A.* **329**, 142, 143, 155). — F: 38°; wird aus organischen Solvenzien nur als Öl erhalten; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, leicht in Kalilauge und wäßr. Kaliumjodidlösung (SA., SI.). — Das labile Jodid lagert sich in Lösungen in das stabile Jodid um; die Umlagerung erfolgt in alkal. Lösung nur langsam, schneller in organischen Lösungsmitteln, so beim Kochen mit Essigester oder Benzol, beim Stehen der Lösung in kaltem absolutem Alkohol, beim Eindunsten der äther. Lösung im Vakuum (SA., SI.). Wird von Natriumamalgam zu trans-Terpin reduziert (SA., SI.).

Stabiles Jodid, stabiles Jodmercuri-trans-terpin, „stabiles (α)-Quecksilber-trans-terpinjodid" $C_{10}H_{19}O_2IHg = (CH_3)(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 - CH_2}{CH(HgI)\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem labilen Jodid des Hydroxymercuri-trans-terpins beim Kochen der Lösungen in Essigester oder in Benzol, besser beim Stehen der Lösung in kaltem absolutem Alkohol oder beim Eindunsten der äther. Lösung im Vakuum (SA., SI., *B.* **35**, 3178, 3182). Siehe ferner die Angaben bei dem labilen Jodid. — Lichtempfindliche Kryställchen (aus Benzol), die sich bei 120° rot färben und bei 144° (unter Zers.) schmelzen. Krystallisiert aus absol. Alkohol in Nadeln mit 1 Mol. Krystallalkohol, die bei 123—125° (unter Rotfärbung) schmelzen und beim Umlösen aus heißem Benzol wieder in das alkoholfreie stabile Jodid übergehen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Essigester. Fällt aus der Lösung in wenig Kalilauge nach einiger Zeit wieder aus (SA., SI.). Wird durch Natriumamalgam oder durch elektrolytische Reduktion in alkal. Lösung zu trans-Terpin reduziert.

b) Hydroxymercuri-derivate der Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. Hydroxymercuri-derivate des 1.3-Dioxy-benzols (Resorcins) $C_6H_6O_2 = (HO)_2C_6H_4$ (Bd. VI, S. 796).

4(?)-Hydroxymercuri-resorcin, [2.4-(?)-Dioxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_6O_3Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur als Chlorid bekannt. — *B.* Das Chlorid wird neben Bis-chlormercuri-resorcin (S. 967) erhalten, wenn man eine wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Mercuriacetat in eine wäßr. Lösung von 3 Mol.-Gew. Resorcin einträgt und die erhaltene Lösung nach $^1/_4$-stündigem Stehen in konz. Natriumchloridlösung einfiltriert; es scheidet sich ein Gemisch von Chlormercuri-resorcin und Bis-chlormercuri-resorcin ab; man löst das Gemisch in Äther, filtriert, verjagt den Äther und trennt in dem Rückstand die Monomercuriverbindung von der Dimercuriverbindung durch Behandeln mit viel siedendem Chloroform, wobei die Dimercuriverbindung ungelöst bleibt (DIMROTH, *B.* **35**, 2865). — Chlorid $(HO)_2C_6H_3\cdot HgCl$. Chloroformhaltige Prismen (aus viel Chloroform) vom Schmelzpunkt 105°. Wird im Vakuum über Paraffin chloroformfrei erhalten. Das chloroformfreie Produkt schmilzt bei 123° und färbt sich bei 170° blutrot. Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Wasser. Wird von heißem Wasser zersetzt. Die Lösung in Natronlauge färbt sich gelb, dann grün, später braun und scheidet einen schwarzen Niederschlag ab. Auch Schwefelammonium wirkt zersetzend.

OH · OH · Hg·OH(?)

Verbindung $C_8H_6O_4Hg_2 = Hg<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}>C_6H_3\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ [oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{Hg}>C_6H_2(OH)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$? (Redaktion dieses Handbuchs)]. *B.* Entsteht, wenn man Resorcin in etwas Eisessig löst, die Lösung einige Minuten kocht, nach dem Erkalten in eine konz. Mercuriacetat-Eisessig-Lösung gießt und zum Sieden erhitzt (LEYS, *C.* **1905 I**, 1531). — Gelbes, sich fettig anfühlendes Pulver. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln.

2.4- oder 4.6-Bis-hydroxymercuri-resorcin $C_6H_6O_4Hg_2 = (HO)_2C_6H_2(Hg\cdot OH)_2$. Nur als Dichlorid bekannt. — Dichlorid, Bis-chlormercuri-resorcin $(HO)_2C_6H_2(HgCl)_2$. *B.* s. im Artikel 4(?)-Hydroxymercuri-resorcin (S. 966). Pulver (durch Verdunsten aus Äther); färbt sich gegen 200° dunkler, ohne zu schmelzen; unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol; wird von Natronlauge leicht zersetzt (DIMROTH, *B.* **35**, 2866).

2. Hydroxymercuri-derivat des 4.1²-oder des 4.1³-Dioxy-1-propyl-benzols $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Bd. VI, S. 927) bezw. $HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Hydroxymercurimethyl-anisyl-carbinol, [β-Oxy-γ-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_{14}O_3Hg = HO\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder **β-Hydroxymercuri-β-anisyl-äthylalkohol, [β'-Oxy-β-(4-methoxy-phenyl)-isopropyl]-quecksilberhydroxyd** $C_{10}H_{14}O_3Hg = HO\cdot CH_2\cdot CH(Hg\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $C_{10}H_{13}O_2\cdot HgCl$. *B.* Man behandelt Esdragol (Bd. VI, S. 571) mit einer gesättigten wäßrigen Mercuriacetatlösung, löst das entstehende Gemisch von Mercuriverbindungen in Alkohol und versetzt mit Kaliumchlorid; die Lösung enthält jetzt zwei Chloride, von denen das eine auskrystallisiert (BALBIANO, PAOLINI, *B.* **36**, 3580; TONAZZI, BALBIANO, *G.* **36** I, 265). Nadeln. F: 81—82°; löslich in Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther. Gibt bei der Reduktion mit Zink und Natronlauge Esdragol. — Bromid $C_{10}H_{13}O_2\cdot HgBr$. *B.* Bei der Umsetzung des aus Esdragol und Mercuriacetat entstehenden Gemisches von Mercuriverbindungen in Alkohol mit Kaliumbromid entstehen zwei Bromide, von denen das eine auskrystallisiert (B., P.; T., B.). Nadeln. F: 70°. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

3. Hydroxymercuri-derivat einer Trioxy-Verbindung.

Hydroxymercurimethyl-veratryl-carbinol, [β-Oxy-γ-(3.4-dimethoxy-phenyl)-propyl]-quecksilberhydroxyd $C_{11}H_{16}O_4Hg = HO\cdot Hg\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ oder **β-Hydroxymercuri-β-veratryl-äthylalkohol, [β'-Oxy-β-(3.4-dimethoxy-phenyl)-isopropyl]-quecksilberhydroxyd** $C_{11}H_{16}O_4Hg = HO\cdot CH_2\cdot CH(Hg\cdot OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid $C_{11}H_{15}O_3\cdot HgCl$. *B.* Man behandelt Eugenolmethyläther (Bd. VI, S. 963) mit Mercuriacetat und führt das entstandene Gemisch von Mercuriverbindungen durch Kaliumchlorid in Chloride über, von denen das eine auskrystallisiert (BALBIANO, PAOLINI, *B.* **36**, 3581; BERNARDINI, BALBIANO, *G.* **36** I, 277). Prismen. F: 112—113°; löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Gibt bei der Reduktion mit Zink und Natronlauge Eugenolmethyläther.

F. Hydroxymercuri-derivate der Oxo-Verbindungen.

1. Hydroxymercuri-derivate der Monooxo-Verbindungen.

a) Hydroxymercuri-derivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O$.

3-Hydroxymercuri-campher, [Campheryl-(3)]-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_{16}O_2Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das Chlorid (s. u.) bezw. das Bromid (s. u.) entsteht, wenn man Tetramercuritricampherdijodid $(C_{10}H_{14}O)_3Hg_4I_2$ (Bd. VII, S. 110) mit kaltem Eisessig behandelt, mit Wasser verdünnt und zur filtrierten Lösung Kochsalzlösung bezw. Kaliumbromidlösung setzt (MARSH, STRUTHERS, *Soc.* **95**, 1784, 1785). Bei Zusatz von Kaliumjodidlösung fällt das Doppelsalz $C_{10}H_{15}OIHg + HgI_2$ (s. u.) aus, das bei Behandlung mit Kaliumjodid das Jodid (s. u.) liefert (M., ST., *Soc.* **95**, 1784). — Chlorid $C_{10}H_{15}OHg\cdot Cl$. Krystalle (aus Eisessig). F: 222°. — Bromid $C_{10}H_{15}OHg\cdot Br$. Krystalle (aus Eisessig). F: 220—221°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig. — Jodid $C_{10}H_{15}OHg\cdot I$. Krystalle (aus Essigester). F: 184°. Wird durch Eisessig zersetzt. — $C_{10}H_{15}OHg\cdot I + HgI_2$. Orangegelber Niederschlag. Nicht ganz rein erhalten.

H_2C—$C(CH_3)$—CO
| $C(CH_3)_2$ |
H_2C CH——CH·Hg·OH

Bis-[campheryl-(3)-quecksilber]-oxyd $C_{20}H_{30}O_3Hg_2 = (C_{10}H_{15}O\cdot Hg)_2O$. *B.* Man behandelt Tetramercuritricampherdijodid (Bd. VII, S. 110) mit kaltem Eisessig, verdünnt mit Wasser und setzt zur filtrierten Lösung Natronlauge (M., St., *Soc.* **95**, 1785). — Amorpher Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Verliert oberhalb 100° Campher.

3.3-Bis-hydroxymercuri-campher, [Campheryliden-(3)]-bis-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_{16}O_3Hg_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C(Hg\cdot OH)_2\end{smallmatrix}$. — Dijodid, „Dimercuricampherdijodid" $C_{10}H_{14}OI_2Hg_2$ s. Bd. VII, S. 110.

b) Hydroxymercuri-derivat einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O$.

ω-Hydroxymercuri-acetophenon, Phenacylquecksilberhydroxyd $C_8H_8O_2Hg = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot Hg\cdot OH$. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid $C_8H_7OHg\cdot Cl$. *B.* Durch rasches Erhitzen von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) mit Mercuriacetat auf 150° und Behandeln des hierbei entstandenen (leicht zersetzlichen) Acetats mit Kochsalzlösung (Dimroth, *B.* **35**, 2870). Nadeln (aus Ligroin). F: 145—146°. Wird von Schwefelammonium oder verdünnter Salzsäure unter Bildung von Acetophenon zersetzt. Mit Brombromkaliumlösung entsteht Phenacylbromid (Bd. VII, S. 283).

c) Hydroxymercuri-derivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O$.

2-Hydroxymercuri-benzophenon $C_{13}H_{10}O_2Hg = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* Das Chlorid, 2-Chlormercuri-benzophenon, wird neben geringen Mengen eines Bis-chlormercuri-benzophenons (s. u.) erhalten durch Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Benzophenon (Bd. VII, S. 410) mit 1 Mol.-Gew. Mercuriacetat auf 155° und Eingießen des Reaktionsproduktes in Kochsalzlösung; das Bromid wird analog mit Kaliumbromidlösung erhalten (Dimroth, *B.* **35**, 2868). — Beim Behandeln des Bromids mit Brombromkaliumlösung entsteht 2-Brom-benzophenon (Bd. VII, S. 421). Beim Kochen des Chlorids mit Salzsäure wird Benzophenon gebildet. — Chlorid, 2-Chlormercuri-benzophenon $C_{13}H_9OHg\cdot Cl$. Blättchen (aus Alkohol). F: 167—168°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, sehr schwer in Ligroin. — Bromid, 2-Brommercuri-benzophenon $C_{13}H_9OHg\cdot Br$. F: 176°. In Äther und Alkohol schwerer löslich als das Chlorid.

x.x'-Bis-hydroxymercuri-benzophenon $C_{13}H_{10}O_3Hg_2 = HO\cdot Hg\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur in Form des Dichlorids isoliert. — Dichlorid, x.x'-Bis-chlormercuri-benzophenon $C_{13}H_8O(HgCl)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Gelbliches Pulver (aus Alkohol) (D., *B.* **35**, 2869).

2. Hydroxymercuri-derivat einer Dioxo-Verbindung.

β-Hydroxymercuri-α.γ-diketo-hydrinden, [1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-quecksilberhydroxyd $C_9H_6O_3Hg = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>CH\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus der Natriumverbindung des α.γ-Diketo-hydrindens (Bd. VII, S. 694) und Quecksilberchlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung (Peters, *B.* **40**, 239). Die freie Base entsteht aus dem Chlorid mit Sodalösung (P.). — Weiß. — Chlorid $C_9H_5O_2Hg\cdot Cl$. Hellgelb.

G. Hydroxymercuri-derivate einer Carbonsäure.

2-Hydroxymercuri-benzoesäure $C_7H_6O_3Hg = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur als Anhydrid und in Form von Salzen bekannt.

Anhydrid $(C_7H_4O_2Hg)_x = \left[C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\Hg\end{smallmatrix}>O\right]_x$. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Mercuribenzoat $Hg(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (Bd. IX, S. 108) auf 170° (Dimroth, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2871). Beim Erhitzen von 20 g Benzoesäure mit 32 g Mercuriacetat auf 130—140° (Pesci,

R. A. L. [5] **9** I, 257; *G.* **32** II, 279). Beim Kochen von Mercuriacetat mit phthalsaurem Natrium in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure (P., *R. A. L.* [5] **10** I, 363; *G.* **32** II, 280). Man reinigt das Anhydrid durch Überführung in das Ammoniumsalz der Hydroxymercuribenzoesäure, aus dem es mit Essigsäure als weißes amorphes Pulver wieder gefällt wird, oder durch Überführung in das Natriumsalz, aus dem es durch Kohlendioxyd als krystallinische Masse abgeschieden wird (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 257; *G.* **32** II, 279). — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 257; *G.* **32** II, 280). Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, löslich in verd. Alkalien, Soda und Essigsäure unter Bildung von Salzen der Hydroxymercuribenzoesäure (D.). Wird von siedender Salzsäure in Benzoesäure und Quecksilberchlorid zerlegt (D.). Liefert mit Brombromkaliumlösung 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) (D.). Liefert beim Schütteln mit rauchender Schwefelsäure von 18% Anhydridgehalt bei gewöhnlicher Temperatur Benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 369), neben wenig Benzoesäure-sulfonsäure-(3) und Benzoesäure-sulfonsäure-(4) und etwas Benzoesäure (D., v. SCHMAEDEL, *B.* **40**, 2414).

Salze vom Typus $Me\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Aus dem Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-benzoesäure und den Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle bezw. organischen Basen in wäßr. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 256, 258; *G.* **32** II, 278, 280). — $NH_4\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nadeln. Löslich in kaltem Wasser. Verliert an der Luft langsam Ammoniak und wird durch Säuren unter Rückbildung des Anhydrids zersetzt. — $Ba(O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH)_2$. Nadeln. Zieht an der Luft gierig Kohlendioxyd an. — Isoamylaminsalz $C_5H_{11}NH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Krystalle. — Benzylaminsalz $C_7H_7\cdot NH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Krystalle.

Salze der Typen $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Ac$ und $Me\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Ac$.

2-Chlormercuri-benzoesäure $C_7H_5O_2ClHg = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl$. *B.* Die Salze $Me\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl$ entstehen aus dem Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-benzoesäure und den entsprechenden Metallchloriden in wäßr. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 256, 259; *G.* **32** II, 278, 284). Die Chlormercuri-benzoesäure selbst erhält man beim Fällen der wäßr. Lösung der Alkalisalze mit Essigsäure (P.). — Krystallinisches Pulver. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $NH_4\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl + 2NH_4Cl$. Nadeln. — $Na\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl + 2^1/_2 H_2O$. Krystalle, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. — $K\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei Einw. von warmem Wasser sowie von siedendem Alkohol. — $Ba(O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure 1 Mol., bei 300° 3 Mol. H_2O. — Anilinsalz $C_6H_5\cdot NH_3\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl$. *B.* Man fügt zu der in siedendem Alkohol suspendierten 2-Chlormercuri-benzoesäure Anilin bis zur völligen Lösung (P.). Nadeln.

2-Brommercuri-benzoesäure $C_7H_5O_2BrHg = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Br$. *B.* Die Salze $Me\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Br$ entstehen aus dem Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-benzoesäure und den entsprechenden Metallbromiden in wäßr. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 256, 260; *G.* **32** II, 278, 288). Die Brommercuri-benzoesäure selbst erhält man beim Fällen der wäßr. Lösung der Alkalisalze mit Essigsäure (P.). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). — $Na\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Br + 4H_2O$. Krystalle, die ihr Krystallwasser schon über Schwefelsäure verlieren. — $K\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Br$. Krystallinische Masse. — $Ba(O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Br)_2 + 3H_2O$. Nadeln, die ihr Krystallwasser bei 100° verlieren.

2-Jodmercuri-benzoesäure $C_7H_5O_2IHg = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot I$. *B.* Die Salze $Me\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot HgI$ entstehen aus dem Anhydrid der 2-Hydroxymercuri-benzoesäure und den entsprechenden Metalljodiden in wäßr. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **9** I, 256, 261; *G.* **32** II, 278, 290). Die Jodmercuri-benzoesäure selbst erhält man beim Fällen der wäßr. Lösung der Alkalisalze mit Essigsäure (P.). — Pulveriger Niederschlag, der sich leicht zersetzt und verändert. — $Na\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot I$. Nadeln. — $K\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot I$. Krystalle. Löslich in kaltem Wasser. — $Ba(O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot I)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

2.2'-Thiodimercuri-di-benzoesäure, Bis-[(2-carboxy-phenyl)-quecksilber]-sulfid $C_{14}H_{10}O_4SHg_2 = (HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg)_2S$. *B.* Die Alkalisalze $(Me\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg)_2S$ entstehen aus den Alkalisalzen der 2-Hydroxymercuri-benzoesäure und Alkalisulfid in wäßr. Lösung (P., *R. A. L.* [5] **10** I, 413; *G.* **32** II, 292). Die Säure $(HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg)_2S$ scheidet sich aus der wäßr. Lösung der Alkalisalze durch Zusatz von Essigsäure ab (P.). — Leicht zersetzliche gelatinöse Masse. — Beim längeren Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes entsteht Quecksilbersulfid und das Natriumsalz der 2.2'-Quecksilber-di-benzoesäure $(HO_2C\cdot C_6H_4)_2Hg$ (S. 950). — $(Na\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg)_2S$. Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — $(K\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg)_2S$. Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Hydroxymercuri-benzoesäure $C_7H_6O_3Hg = HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Nur als salzsaures Salz bekannt. — Salzsaures Salz, 4-Chlormercuri-benzoesäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl$. *B.* Man versetzt eine heiße wäßrige Lösung von [4-Carboxy-phenyl]-bordihydroxyd $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot B(OH)_2$ (S. 924) mit Quecksilberchloridlösung (MICHAELIS, RICHTER, *A.* **315**, 35). — Krystallinisches Pulver. F: 272. Unlöslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol und wäßr. Alkalien.

H. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren.

Hydroxymercuri-derivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Hydroxymercuriderivat der 2-Oxy-benzoesäure (Salicylsäure) $C_7H_6O_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Bd. X, S. 43).

3-Hydroxymercuri-2-oxy-benzoesäure[1], **3-Hydroxymercuri-salicylsäure**[2] $C_7H_6O_4Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur als Anhydrid und in Form von Salzen bekannt.

CO₂H / OH / Hg·OH

Anhydrid (Hydrargyrum salicylicum) $(C_7H_4O_3Hg)_x = \left[HO\cdot C_6H_3<{CO \atop Hg}>O\right]_x$ [1]. *B.* Beim Erhitzen von Salicylsäure (Bd. X, S. 43) mit Quecksilberoxyd und Wasser (LAJOUX, GRANDVAL, *C. r.* **117**, 45; DIMROTH, *B.* **35**, 2872) oder mit Mercuriacetat und Wasser (BURONI, *G.* **32** II, 307). Bildet sich neben Salicylsäure durch Zersetzung von Mercurisalicylat $Hg(O_2C\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$ (Bd. X, S. 60), allmählich beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, besonders in feuchtem Zustand (BU., *G.* **32** II, 312), schneller beim Erhitzen für sich auf 100—120° (LINTNER, *Z. Ang.* **13**, 708; BU., *G.* **32** II, 312; D.) oder beim Kochen mit Wasser (LA., GR.; BU., *G.* **32** II, 312; LI.). — Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (LA., GR.; BU., *G.* **32** II, 307). Unlöslich in organischen Solvenzien; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (LA., GR.; BU., *G.* **32** II, 308). Löslich in verd. Salzsäure (LA., GR.). — Bei der Einw. von Jodjodkaliumlösung entsteht 3-Jod-salicylsäure (Bd. X, S. 112) (D.). Liefert mit wäßr. Lösungen der Alkalihaloide die entsprechenden Alkalisalze der 3-Halogenmercuri-salicylsäure (s. u.) (BU., *G.* **32** II, 308). — Zur Prüfung und quantitativen Bestimmung vgl. Deutsches Arzneibuch, 5. Ausgabe [Berlin 1910], S. 274; RUPP, *Ar.* **239**, 114; RUPP, NÖLL, *Ar.* **243**, 1.

Ammoniumsalz der 3-Hydroxymercuri-salicylsäure $NH_4\cdot O_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot Hg\cdot OH$. *B.* Aus dem inneren Anhydrid und Ammoniumcarbonat (BU., *G.* **32** II, 308). — Nadeln. Löslich in siedendem Wasser.

3-Chlormercuri-salicylsäure $C_7H_5O_3ClHg = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot Hg\cdot Cl$. *B.* Die Metallsalze $Me\cdot O_2C\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot Cl$ entstehen beim Erhitzen des Anhydrids $\left[HO\cdot C_6H_3<{CO \atop Hg}>O\right]_x$ mit den entsprechenden Metallchloriden in wäßr. Lösung (BU., *G.* **32** II, 309). Die Chlormercuri-salicylsäure selbst wird aus der wäßr. Lösung des Calciumsalzes mit Essigsäure abgeschieden (BU.). — Nädelchen. Löslich in siedendem Äthylalkohol und Methylalkohol. — $Li\cdot O_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot Hg\cdot Cl$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser. — $Ca[O_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot Hg\cdot Cl]_2$. Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser.

3-Brommercuri-salicylsäure $C_7H_5O_3BrHg = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot HgBr$. *B.* Man löst das Anhydrid $\left[HO\cdot C_6H_3<{CO \atop Hg}>O\right]_x$ in wäßr. Kaliumbromidlösung und fällt mit Essigsäure (BU., *G.* **32** II, 310). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol.

3-Jodmercuri-salicylsäure $C_7H_5O_3IHg = HO_2C\cdot C_6H_3(OH)\cdot Hg\cdot I$. Kryställchen. Wird durch heißen Alkohol leicht zersetzt (BU., *G.* **32** II, 311).

2. Hydroxymercuri-derivat der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 248).

Anhydrid der α-Hydroxymercuri-β-oxy-β-phenyl-propionsäure $(C_9H_8O_3Hg)_x = \left[C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH<{CO \atop Hg}>O\right]_x$. *B.* Aus Allozimtsäure (Bd. IX, S. 593) und Quecksilberoxyd in siedender verdünnter Essigsäure (BIILMANN, *B.* **41**, 4341; **43** [1910], 575). — Mikrokrystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in indifferenten Mitteln. Leicht löslich in kalten Ätzalkalien, sowie ziemlich leicht löslich in heißen Alkalicarbonaten. — Die alkal. Lösungen bleiben bei

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde von BOEDECKER, WUNSTORF, *Ar.* **263**, 430 und von RUPP, GERSCH, *Ar.* **264**, 88 gefunden, daß das durch Mercurierung von Salicylsäure entstehende Produkt ein Gemisch von 3- und 5-Hydroxymercuri-salicylsäure-anhydrid darstellt. Demnach sind auch die aus dem genannten Produkt dargestellten Derivate vielleicht Gemische.

[2]) Bezifferung der vom Namen „Salicylsäure" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Zusatz von Schwefelammonium zunächst klar, dann fällt Quecksilbersulfid aus. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkal. Lösung entsteht neben Quecksilbersulfid β-Oxy-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 249). Beim Erhitzen mit Salzsäure bildet sich die gewöhnliche Zimtsäure (Bd. IX, S. 573). Wäßrige Kaliumjodidlösung zersetzt unter Bildung von Quecksilberjodid und dem Kaliumsalz der β-Oxy-β-phenyl-propionsäure.

J. Hydroxymercuri-derivat einer Oxy-sulfonsäure.

1-Hydroxymercuri-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) [1]) $C_{10}H_8O_5SHg = HO_3S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Salzform bekannt. — Natriumsalz der 1-Chlormercuri-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) $Na \cdot O_3S \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot Hg \cdot Cl$. *B.* Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit Quecksilberchlorid und Natriumcarbonat (Akt. Ges. f. Anilinf., D.R.P. 143726; *C.* **1903** II, 474). Pulver. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt weder mit Schwefelwasserstoff noch mit Natronlauge noch mit Eiweißlösung Niederschläge.

K. Hydroxymercuri-derivate der Amine.

Hydroxymercuri-derivate der Monoamine $C_nH_{2n-5}N$.

1. Hydroxymercuri-derivate des Aminobenzols (Anilins)[2]) $C_6H_7N = H_2N \cdot C_6H_5$ (Bd. XII, S. 59).

2-Hydroxymercuri-anilin, [2-Amino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_7ONHg = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur in Form von Salzen bekannt. — *B.* [2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat entsteht beim kurzen Stehen einer wäßr. Lösung von Mercuriacetat mit Anilin, neben viel [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 972) (DIMROTH, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2039). — Chlorid $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Durch Zufügen von Kochsalzlösung zu einer essigsauren Lösung des Acetats (s. u.) (D.). Blättchen (aus verd. Essigsäure). Löslich in warmem Alkohol. — Acetat $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 158—160°. Leicht löslich in verd. Alkohol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Essigsäuren.

2-Hydroxymercuri-acetanilid, [2-Acetamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_8H_9O_2NHg = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Acetat bekannt. — Acetat $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Verreiben von [2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (D., *B.* **35**, 2040). Blättchen (aus Essigsäure). F: 156—158°. Mit Brom entsteht 2-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 632).

4-Hydroxymercuri-anilin, [4-Amino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_6H_7ONHg = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Nur als Anhydroverbindung und in Form von Salzen bekannt.

Anhydro-[4-amino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $(C_6H_5NHg)_x = \left[C_6H_4\langle{}^{NH}_{Hg}\right]_x$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2043; PESCI, *Z. a. Ch.* **32**, 231. — *B.* Beim Behandeln von [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 315; *G.* **22** I, 378) oder [4-Amino-phenyl]-quecksilbernitrat (PICCININI, RUSPAGGIARI, *G.* **22** II, 610) mit Kalilauge. — Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (PE., *R. A. L.* [5] **1** I, 316; *G.* **22** I, 379). Kaum löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Alkohol (PE., *R. A. L.* [5] **1** I, 316; *G.* **22** I, 379). Reagiert stark alkalisch (PE., *R. A. L.* [5] **1** I, 316; *G.* **22** I, 379). — Liefert mit Methylalkohol und Methyljodid Trimethyl-[4-jodmercuri-phenyl]-ammoniumjodid (S. 973) (D., *B.* **35**, 2044; vgl. PE., *G.* **23** II, 531).

[4-Amino-phenyl]-quecksilbersalze $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot Ac$. Chlorid $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. a) Amorphe (polymere) Form. *B.* Beim Vermischen der siedenden heißen alkoholischen Lösungen von Anilin und Quecksilberchlorid (FORSTER, *A.* **175**, 30). Aus Quecksilberdianilid

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BRIEGER, SCHULEMANN, *J. pr.* [2] **89**, 136.

[2]) N-Quecksilberderivate des Anilins und Anilinquecksilberdoppelsalze s. Bd. XII, S. 116 und 126.

$Hg(NH \cdot C_6H_5)_2$ (Bd. XII, S. 116) und verd. Salzsäure (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 317; *G.* **22** I, 382). Aus der krystallinischen Form durch Behandlung mit verd. Essigsäure (DIMROTH, *B.* **35**, 2040). Durch Zufügen von Kochsalz zu einer essigsauren Lösung des [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetats (s. u.) (PE.; D., *B.* **35**, 2041). Amorpher gelblicher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verd. Säuren (PE.; D.). Bei der Einw. von Jod in alkoh. Lösung entstehen 4-Jod-anilin (Bd. XII, S. 670) und 2.4-Dijod-anilin (Bd. XII, S. 675) (RUDOLPH, *B.* **11**, 78). — b) Krystallinische Form. *B.* Durch Kochen von 5 g [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat mit $1^1/_2$ l Wasser und 10 ccm gesättigter Kochsalzlösung (DIMROTH, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2041). Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Geht durch Behandlung mit verd. Essigsäure in die amorphe Form über (D.). — Bromid $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. a) Amorphe (polymere) Form. *B.* Beim Vermischen einer verdünnten essigsauren Lösung des [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetats mit wäßr. Kaliumbromidlösung (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 317; *G.* **22** I, 382). Hellgelbes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verd. Mineralsäuren. — b) Krystallinische Form. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und Kaliumbromid in der Wärme (PICCININI, *G.* **24** II, 460). Blättchen (aus Alkohol). F: 182° (Zers.). — Jodid $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgI$. a) Amorphe (polymere) Form. *B.* Beim Vermischen einer verdünnten essigsauren Lösung des [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetats mit wäßr. Kaliumjodidlösung (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 317; *G.* **22** I, 381; *G.* **28** II, 445). Gelbes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verd. Mineralsäuren. — b) Krystallinische Form. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und Kaliumjodid in der Wärme (PICCININI, *G.* **24** II, 459). Blättchen (aus Alkohol). F: 165° (Zers.). — Sulfat $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot SO_3H$. *B.* Aus [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat und 50%iger Schwefelsäure (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 316; *G.* **22** I, 380; *G.* **28** II, 446). Nadeln. Zersetzt sich gegen 150°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Thiosulfat $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot S \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz (s. u.) entsteht durch Erwärmen von fein zerriebenem [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) oder -chlorid (S. 971) mit einer höchst konzentrierten Natriumthiosulfatlösung und rasches Filtrieren von etwas ausgeschiedenem Quecksilbersulfid (DIMROTH, *B.* **35**, 2042). — Natriumsalz des Thiosulfats $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot S \cdot SO_3 \cdot Na$. Blättchen (aus sehr wenig Wasser). F: 95° (Zers.). Färbt sich an der Luft braun bis schwarz. Liefert beim Erwärmen mit Wasser Bis-[4-amino-phenyl]-quecksilber (S. 950). — Nitrat $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot NO_2 + {}^1/_2H_2O$(?). *B.* Beim Mischen einer verdünnten essigsauren Lösung von [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) mit wäßr. Natriumnitratlösung (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 316; *G.* **22** I, 379). Neben Anilinnitrat beim Kochen der Verbindung $2C_6H_5 \cdot NH_2 + Hg(NO_3)_2$(?) (Bd. XII, S. 126) mit Wasser (PICCININI, RUSPAGGIARI, *G.* **22** II, 610). Warzen. Löslich in Mineralsäuren und Kalilauge (PE.). Zur Umwandlung durch fortdauernde Einw. von siedendem Wasser vgl. SCHIFF, *C. r.* **56**, 492; *J.* **1863**, 412. — Acetat $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Zufügen von 18,6 g Anilin zu einer Lösung von 31,8 g Mercuriacetat in 160 g Wasser (PICCININI, RUSPAGGIARI, *G.* **22** II, 608; DIMROTH, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2038), neben wenig [2-Amino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 971) (D.). Beim Behandeln von Quecksilberdianilid $(C_6H_5 \cdot NH)_2Hg$ (Bd. XII, S. 116) mit verd. Essigsäure (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 315; *G.* **22** I, 377). Aus äquimolekularen Mengen Bis-[4-amino-phenyl]-quecksilber $(H_2N \cdot C_6H_4)_2Hg$ (S. 950) und Mercuriacetat in wäßr. Lösung (PE., *G.* **27** I, 573). Schwach gelb gefärbte Nadeln. F: 166—167° (D.). Unlöslich in Wasser und Äther (PE., *G.* **27** I, 573), sehr wenig löslich in Alkohol und Chloroform (D.). Hat basische Eigenschaften; reagiert schwach alkalisch (D.). Löslich in verd. Säuren (D.). Beim Behandeln mit Alkali entsteht die Anhydroverbindung $\left[C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ | \\ Hg \end{smallmatrix}\right]_x$ (S. 971) (PE., *R. A. L.* [5] **1**, 315; *G.* **22** I, 378). Beim gelinden Erwärmen mit Natriumthiosulfatlösung entsteht das Natriumsalz des [4-Amino-phenyl]-quecksilberthiosulfats $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot S \cdot SO_3 \cdot Na$ (s. o.) (D.).

N-Methyl-4-hydroxymercuri-anilin, [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_7H_9ONHg = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 973) und Kalilauge (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 431; *G.* **22** II, 32; *Z. a. Ch.* **15**, 216; *G.* **28** II, 446). Blättchen mit $1H_2O$. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure und schmilzt dann bei 120° (PE.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (PE.). Reagiert stark alkalisch (PE.). — Chlorid $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Aus dem [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 973) und Kaliumchlorid in verdünnter essigsaurer Lösung (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 433; *G.* **22** II, 34; *Z. a. Ch.* **15**, 217; *G.* **28** II, 447). Hellgelbes amorphes Pulver. F: 108° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Bromid $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. a) Amorphe (polymere) Form. *B.* Aus [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 973) und Kaliumbromid in verdünnter essigsaurer Lösung (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 433; *G.* **22** II, 34; *Z. a. Ch.* **15**, 217; *G.* **28** II, 447). Amorpher gelber Niederschlag. F: 120° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Alkohol. — b) Krystallinische Form. *B.* Aus [4-Methylamino-phenyl]-quecksilberacetat und Ammoniumbromid bei gewöhnlicher Temperatur (PICCININI, *G.* **24** II, 461). Gelbe

Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 164°. Löslich in Alkohol oder Benzol. — Sulfat $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot SO_3H$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung der freien Base (S. 972) in verd. Schwefelsäure (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 434; *G.* **22** II, 36; *Z. a. Ch.* **15**, 217; *G.* **28** II, 447). Prismen mit $1H_2O$. F: 130° (Zers.). Löslich in Wasser. — Nitrat $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot NO_2 + HNO_3$. *B.* Aus der freien Base oder dem Acetat (s. u.) und überschüssiger verdünnter Salpetersäure (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 433; *G.* **22** II, 35; *Z. a. Ch.* **15**, 216; *G.* **28** II, 447). Blättchen. Zersetzt sich bei 150°. Wird durch Wasser zersetzt. — Acetat $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methylanilin und Mercuriacetat in Alkohol (PESCI, *R. A. L.* [5] **1** I, 432; *G.* **22** II, 33; *Z. a. Ch.* **15**, 216; *G.* **28** II, 447). Blättchen. F: 149° (Zers.); unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in verd. Essigsäure und siedendem Alkohol (PE.). Liefert beim Behandeln mit Natriumthiosulfat Bis-[4-methylamino-phenyl]-quecksilber (S. 950) (PICCININI, *G.* **24** II, 461).

N.N-Dimethyl-4-hydroxymercuri-anilin, [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_8H_{11}ONHg = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) mit Kalilauge (PESCI, *G.* **23** II, 521). — Prismen. Schmilzt bei 179° unter Bräunung (PE.). Leicht löslich in siedendem Wasser; schwer löslich in kaltem Wasser (PE.). — Chlorid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. *B.* Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) mit Kochsalz in wäßriger oder essigsaurer Lösung (PESCI, *G.* **23** II, 522; DIMROTH, *B.* **35**, 2045) oder mit Calciumchlorid in alkoh. Lösung (PE.). Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-quecksilber $[(CH_3)_2N\cdot C_6H_4]_2Hg$ (S. 951) und Quecksilberchlorid (MICHAELIS, RABINERSON, *B.* **23**, 2342). Beim Schütteln von Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-quecksilber, gelöst in Benzol, mit Salzsäure (M., R.). Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 225° (M., R.). Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol, leichter in Chloroform (M., R.). Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Quecksilberchlorid und Dimethylanilin (M., R.). — Bromid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HgBr$. *B.* Aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-quecksilber und Quecksilberbromid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, RABINERSON, *B.* **23**, 2343). Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) mit Ammoniumbromid (PICCININI, *G.* **24** II, 463). Blättchen (aus Benzol). F: 195° (Zers.) (PI.); 226° (M., R.). — Jodid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot HgI$. *B.* Aus Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-quecksilber und Quecksilberjodid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, RABINERSON, *B.* **23**, 2343). Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) und Kaliumjodid (PICCININI, *G.* **24** II, 462). Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unscharf zwischen 174° und 195° (PI.); F: 195° (Zers.) (M., R.). Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol (PI.). — Acetat $(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in eine wäßrige konzentrierte Lösung von Dimethylanilinacetat (PESCI, *G.* **23** II, 522). Aus Dimethylanilin und Mercuriacetat in alkoh. Lösung (PE.; DIMROTH, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2044). Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (D.), 162° (PE.). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol (D.). Beim Kochen mit Natriumthiosulfat entsteht Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-quecksilber (S. 951) (PICCININI, *G.* **24** II, 462).

Verbindung $C_{32}H_{40}ON_4SHg = (CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot S[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_3$ s. S. 951, Zeile 14.

Trimethyl-[4-jodmercuri-phenyl]-ammoniumjodid $C_9H_{13}NI_2Hg = (CH_3)_3NI\cdot C_6H_4\cdot HgI$. *B.* Durch 24-stündige Einw. von Methyljodid auf Anhydro-[4-amino-phenyl]-quecksilberhydroxyd in Methylalkohol (DIMROTH, *B.* **35**, 2044). — Grüngelbe Prismen (aus Alkohol). F: 139—140° (D.). Sehr leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (D.). — Beim Erwärmen mit Bariumsulfidlösung entsteht [Bis-(4-dimethylamino-phenyl)-quecksilber]-bis-jodmethylat $[I(CH_3)_3N\cdot C_6H_4]_2Hg$ (S. 951) (PESCI, *G.* **23** II, 531; vgl. D.).

N-Äthyl-4-hydroxymercuri-anilin, [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_8H_{11}ONHg = C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) beim Erwärmen mit 4%iger Kalilauge (RUSPAGGIARI, *G.* **23** II, 544). — Nadeln. Zersetzt sich bei 145°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther (R.). — Chlorid $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. *B.* Aus [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberacetat und Calciumchlorid in alkoh. Lösung (R., *G.* **23** II, 546). Tafeln (aus Alkohol). F: 142°. — Jodid $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot HgI$. *B.* Aus [4-Äthylamino-phenyl]-quecksilberacetat und überschüssigem Kaliumjodid in wäßriger oder alkoholischer Lösung (PICCININI, *G.* **24** II, 464). Nädelchen. F: 137°. — Acetat $C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthylanilin und Mercuriacetat in Alkohol (RUSPAGGIARI, *G.* **23** II, 544). Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 130° (R.). Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser (R.). Beim Erwärmen mit einer 20%igen Lösung von Natriumthiosulfat auf 60° entsteht Bis-[4-äthylamino-phenyl]-quecksilber $(C_2H_5\cdot NH\cdot C_6H_4)_2Hg$ (S. 951) (PICCININI, *G.* **24** II, 463).

N.N-Diäthyl-4-hydroxymercuri-anilin, [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{10}H_{15}ONHg = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus dem [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberacetat und überschüssiger Kalilauge (PICCININI, *G.* **23** II, 536). — Nadeln. F: 200° (Zers.) (PIC.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (PIC.). — Chlorid $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Aus dem [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) und Kaliumchlorid in verdünnter essigsaurer Lösung (PICCININI, *G.* **23** II, 536). Bei 3-stdg. Kochen von äquimolekularen Mengen Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-quecksilber (S. 951) und Quecksilberchlorid in Alkohol (PIGORINI, *G.* **24** II, 466). Nadeln (aus Benzol). F: 164° (PIG.), 164,5° (korr.) (PIC.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem (PIG.). Beim Erwärmen mit Sodalösung auf dem Wasserbad entsteht Bis-[(4-diäthylamino-phenyl)-quecksilber]-oxyd $[(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg]_2O$ (s. u.) (PIG.). — Bromid $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgBr$. *B.* Aus [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberacetat und Ammoniumbromid (PICCININI, *G.* **24** II, 465). Nadeln. F: 154,5°. — Jodid $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot HgI$. *B.* Aus [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberacetat und Kaliumjodid (PIC., *G.* **24** II, 465). Nadeln. F: 120°. Löslich in Alkohol. — Acetat $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diäthylanilin und Mercuriacetat in Alkohol (PICCININI, *G.* **23** II, 534). Aus Diäthylanilinacetat und Quecksilberoxyd in Alkohol (PIC., *G.* **23** II, 535). Nadeln (aus Alkohol). F: 104,4° (korr.) (PIC., *G.* **23** II, 534). Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und verd. Essigsäure, sehr leicht löslich in Benzol (PIC., *G.* **23** II, 534). Wird von 20%iger Natriumthiosulfatlösung in Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-quecksilber (S. 951) übergeführt (PIC., *G.* **24** II, 464).

Bis-[(4-diäthylamino-phenyl)-quecksilber]-oxyd $C_{20}H_{28}ON_2Hg_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot Hg]_2O$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Diäthylamino-phenyl]-quecksilberchlorid (s. o.) mit Sodalösung (PIGORINI, *G.* **24** II, 467). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°. Unlöslich in Wasser, wenig in Benzol. Reagiert stark alkalisch. Eine kalte Lösung von Natriumthiosulfat erzeugt Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-quecksilber (S. 951).

4-Hydroxymercuri-diphenylamin, [4-Anilino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{12}H_{11}ONHg = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Bei 1-tägigem Stehen von [4-Anilino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) mit Kalilauge (PRUSSIA, *G.* **28** II, 130). — Amorph. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (PR.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (PR.). — Chlorid $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Aus [4-Anilino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) und Calciumchlorid in alkoh. Lösung (PR., *G.* **28** II, 131). Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol und siedendem Äther. — Acetat $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenylamin und Mercuriacetat in alkoholisch-essigsaurer Lösung (PR., *G.* **28** II, 130). Tafeln (aus Alkohol). F: 178°. Ziemlich löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und in siedendem Benzol.

4-Hydroxymercuri-N-methyl-diphenylamin, [4-Methylanilino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{13}H_{13}ONHg = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus [4-Methylanilino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) und Kalilauge (GARBARINI, *G.* **28** II, 133). — Amorphes Pulver. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (G.). Beim Erwärmen mit wäßr. Natriumthiosulfatlösung entsteht Bis-[4-methylanilino-phenyl]-quecksilber $[C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2Hg$ (S. 952) (G.). — Acetat $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180) und Mercuriacetat in Alkohol (GARBARINI, *G.* **28** II, 133). Nadeln. F: 128°. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

[4-Hydroxymercuri-phenyl]-benzylamin, [4-Benzylamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{13}H_{13}ONHg = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus [4-Benzylamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) und Kalilauge (PRUSSIA, *G.* **27** I, 15). — Prismen mit 3 H_2O. Erweicht bei 82,5° und schmilzt unter Zersetzung bei 215,5° (PR.). — Chlorid $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$. *B.* Aus [4-Benzylamino-phenyl]-quecksilberacetat und Calciumchlorid in alkoh. Lösung (PRUSSIA, *G.* **27** I, 16). Täfelchen. F: 173—174°. Löslich in warmem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Benzol. — Nitrat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln der freien Base mit überschüssiger Salpetersäure (PR., *G.* **27** I, 17). Krystallpulver. Schmilzt bei 150° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Wird durch kochendes Wasser zersetzt. — Acetat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man gießt 18 g Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023), gelöst in möglichst wenig Alkohol, in die auf 50° erwärmte Lösung von 30 g Mercuriacetat in 200 ccm 50%igem Alkohol ein (PR., *G.* **27** I, 15). Prismen (aus Benzol). F: 143,5° bis 144°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform.

4-Hydroxymercuri-acetanilid, [4-Acetamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_8H_9O_2NHg = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Hg \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Beim Behandeln von [4-Acetamino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 975) mit Kalilauge (PESCI, *G.* **24** II, 449). — Krystalle. Zersetzt sich gegen 270°, ohne zu schmelzen (PE.). Schwer

löslich in Wasser (PE.). Reagiert stark alkalisch (PE.). — Beim Erwärmen mit Natriumsulfid oder mit Bariumsulfid in wäßr. Lösung entsteht zunächst Bis-[4-acetamino-phenyl]-quecksilber $(CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4)_2Hg$ (S. 952), darauf Acetanilid, neben Quecksilbersulfid (PE.). — Chlorid $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot HgCl$. *B.* Bei der Neutralisation von [4-Acetamino-phenyl]-quecksilberhydroxyd mit verd. Salzsäure (PESCI, *G.* **24** II, 450). Aus [4-Acetamino-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) mit Calciumchlorid oder Natriumchlorid (PE.). Krystalle mit 1 H_2O. F: 256° (PE.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol (PE.). — Acetat $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 32 g Mercuriacetat in eine siedende Lösung von 13,5 g Acetanilid in 300 g Wasser (PESCI, *G.* **24** II, 449). Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen Acetanilid und Mercuriacetat (P., *G.* **29** I, 398). Beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen Bis-[4-acetamino-phenyl]-quecksilber (S. 952) und Mercuriacetat (P., *G.* **29** I, 398). Beim Behandeln von Bis-[4-acetamino-phenyl]-quecksilber (S. 952) mit siedender Essigsäure (P., *G.* **29** I, 398). Durch Verreiben von [4-Amino-phenyl]-quecksilberacetat (S. 972) mit Essigsäureanhydrid (DIMROTH, *C.* **1901** I, 454; *B.* **35**, 2039). Blättchen (aus Wasser). F: 221° (D.), 218—220° (P., *G.* **24** II, 450). Mäßig löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (P., *G.* **24** II, 450).

2.4-Bis-hydroxymercuri-acetanilid $C_8H_9O_3NHg_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen des Diacetats (s. u.) mit verd. Kalilauge (PESCI, *Ch. Z.* **23**, 59). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

[Formel: $NH\cdot CO\cdot CH_3$; $\cdot Hg\cdot OH$; $Hg\cdot OH$]

Sulfat $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3{<}{}^{Hg}_{Hg}{>}SO_4$. *B.* Beim Behandeln des Diacetats mit verd. Schwefelsäure (P., *Ch. Z.* **23**, 59). — Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in warmer verdünnter Essigsäure.

Diacetat $CH_3\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_3(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Ein inniges Gemenge von 2 Mol.-Gew. Mercuriacetat mit 1 Mol.-Gew. Acetanilid wird eine Stunde auf 114—115° und dann 2 Stunden auf 100° erhitzt; man vermischt dann mit 2 Volumen siedendem Wasser und filtriert nach 24 Stunden (P., *Ch. Z.* **23**, 58). — Tetraeder. F: 220°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol.

2. Hydroxymercuri-derivate des 4-Amino-toluols (p-Toluidins) $C_7H_9N = H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Bd. XII, S. 880).

3-Hydroxymercuri-4-amino-toluol, [6-Amino-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd C_7H_9ONHg, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus [6-Amino-3-methyl-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) und Kalilauge (PESCI, *G.* **28** II, 111, 460; *Z. a. Ch.* **17**, 281). — Gelbliche Blättchen. Fängt bei 120° an sich zu zersetzen und schmilzt bei 212—213° (P.). Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (P.). Reagiert stark alkalisch (P.). — Liefert mit Natriumthiosulfat Bis-[6-amino-3-methyl-phenyl]-quecksilber $[H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)]_2Hg$ (S. 952) (P.). — Chlorid $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot HgCl$. *B.* Aus [6-Amino-3-methyl-phenyl]-quecksilberacetat (s. u.) und Calciumchlorid in alkoh. Lösung (P.). Prismen. F: 170°. Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Acetat $H_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man vermischt 35 g Mercuriacetat, gelöst in 50%igem Alkohol, mit 10 g p-Toluidin, gelöst in 200 g gewöhnlichem Alkohol (P.). Blättchen. F: 184°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[Formel: CH_3; $\cdot Hg\cdot OH$; NH_2]

3-Hydroxymercuri-4-dimethylamino-toluol, [6-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_9H_{13}ONHg$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DIMROTH, *B.* **35**, 2038. — *B.* Aus [6-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-quecksilberacetat (S. 976) und Kalilauge (PESCI, *G.* **28** II, 102, 461; *Z. a. Ch.* **17**, 277). — Nadeln (aus Wasser). F: 117°; sehr leicht löslich in Methylalkohol und Benzol, kaum löslich in Wasser (P.). — Liefert beim Behandeln mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumthiosulfat Bis-[6-dimethylamino-3-methyl-phenyl]-quecksilber (S. 952) (P.). — Chlorid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot HgCl$. *B.* Durch Umsetzung von [6-Dimethylamino-3-methyl-phenyl]-quecksilberacetat (S. 976) mit Calciumchlorid in alkoh. Lösung (PESCI, *G.* **28** II, 103, 462; *Z. a. Ch.* **17**, 278). Nadeln. F: 159—159,5°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bromid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot HgBr$. *B.* Aus dem Acetat und Kaliumbromid in alkoh. Lösung (P., *G.* **28** II, 104, 462; *Z. a. Ch.* **17**, 278). Nadeln. F: 149—150°. Löslich in heißem Benzol. — Jodid $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot HgI$. *B.* Aus dem Acetat und Kaliumjodid in alkoh. Lösung (P., *G.* **28** II, 104,

[Formel: CH_3; $\cdot Hg\ OH$; $N(CH_3)_2$]

462; *Z. a. Ch.* **17**, 279). Gelbe Nädelchen. F: 126°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Nitrat $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot Hg\cdot O\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Acetat und Calciumnitrat in alkoh. Lösung (P., *G.* **28** II, 103, 462; *Z. a. Ch.* **17**, 278). Nadeln. F: 131°. Löslich in siedendem Benzol und Alkohol. — Acetat $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen einer verdünnt-alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Mercuriacetat mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. Dimethyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 902) (P., *G.* **28** II, 102, 461; *Z. a. Ch.* **17**, 277). Nadeln. F: 131,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Methylalkohol.

L. Hydroxymercuri-derivate der Oxy-azo-Verbindungen.

Derivate der Monooxy-Verbindungen.

a) Derivate der Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$.

1. Derivate des Oxybenzols (Phenols) $C_6H_6O = C_6H_5\cdot OH$.

2-Benzolazo-4-hydroxymercuri-phenol, 2-Oxy-5-[hydroxymercuri]-azobenzol, [3-Benzolazo-4-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{12}H_{10}O_2N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur als Chlorid bekannt. — Chlorid $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot HgCl$. *B.* Man kuppelt Benzoldiazoniumchlorid mit [4-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 961) in ätzalkalischer Lösung, filtriert und leitet in das Filtrat Kohlendioxyd ein; den hierbei entstehenden Niederschlag löst man in Eisessig, versetzt die Lösung mit Kochsalz und fügt nach nochmaligem Filtrieren Wasser hinzu; die hierbei ausfallende Masse läßt sich nun durch fraktionierte Krystallisation aus starker Essigsäure in 4-Oxy-azobenzol (S. 96) und [3-Benzolazo-4-oxy-phenyl]-quecksilberchlorid zerlegen (Dimroth, Habilitationsschrift [Tübingen 1900], S. 50; *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2862). — Gelbe, ca. 14% Essigsäure enthaltende Krystalle (aus starker Essigsäure). Färbt sich bei 100° unter Verlust der Essigsäure rot und schmilzt bei 130—131°.

OH
$\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$
Hg·OH

2-Benzolazo-4.6-bis-hydroxymercuri-phenol $C_{12}H_{10}O_3N_2Hg_2$, s. nebenstehende Formel. Nur als Dichlorid bekannt. — Dichlorid, 2-Benzolazo-4.6-bis-chlormercuri-phenol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(HgCl)_2\cdot OH$. *B.* Läßt sich in geringer Ausbeute erhalten, wenn man 2.4-Bis-acetoxymercuri-phenol (S. 963) mit Benzoldiazoniumchlorid in ätzalkalischer Lösung bei 0° kuppelt, den in der kalten alkalischen Lösung unlöslichen Teil abfiltriert, ihn mit warmer verdünnter Natronlauge auszieht, Kohlendioxyd in die so erhaltene Lösung leitet, den entstandenen Niederschlag in Eisessig löst und Kochsalzlösung zufügt (Dimroth, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2863). Braunrotes, 1 Mol Essigsäure enthaltendes Pulver (aus viel Eisessig). Schmilzt unscharf bei 165—170° unter Zersetzung; verliert bei 110°, sowie beim Kochen mit Wasser Essigsäure.

HO Hg·OH
$\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle$
Hg·OH

4-Benzolazo-2-hydroxymercuri-phenol, 4-Oxy-3-hydroxymercuri-azobenzol, [5-Benzolazo-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{12}H_{10}O_2N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt.

Hg·OH
$\langle\ \rangle\cdot N:N\cdot\langle\ \rangle\cdot OH$

Chlorid $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot HgCl$. *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-quecksilberchlorid (S. 959) und Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer oder essigsaurer Lösung (Dimroth, *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2860). Durch Zusatz von Kochsalz zu der warmen Eisessiglösung des Acetats $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (S. 977) (D., *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2863). Gallerte (aus Benzol). F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und Chloroform. — Hydrat $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot HgCl + 1$ (oder $1^1/_2$?) H_2O. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt unscharf bei 125°. Wird sehr leicht, auch unter siedendem Wasser, wasserfrei. Verliert durch Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur das Krystallwasser; es hinterbleibt ein rotes, äußerst hygroskopisches Pulver; das bei höherer Temperatur entwässerte Produkt ist nicht hygroskopisch. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser bildet sich aus beiden Formen das Hydrat zurück. — Hydrochlorid $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot HgCl + HCl$. *B.* Durch Zufügen von Salzsäure zur alkoh. Lösung der Essigsäureverbindung

des Chlorids (D.). Rotes Pulver. F: 160°. Wird von heißem Wasser dissoziiert. Liefert beim Kochen mit Salzsäure das Hydrochlorid des 4-Oxy-azobenzols und Quecksilberchlorid. — Verbindung mit Essigsäure $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot HgCl + C_2H_4O_2$. Gelbbraune Nädelchen (aus 80°/₀iger Essigsäure). F: 126—128°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in kaltem Benzol, unlöslich in Wasser. Spaltet die Essigsäure erst beim Kochen mit Wasser oder Benzol, sowie beim Erhitzen auf 102° ab.

Acetat $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_3(OH)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Wird erhalten, wenn man 2.4-Bis-acetoxymercuri-phenol (S. 963) mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung bei 0° kuppelt, von dem daneben entstandenen, aus Quecksilberoxyd und dem Salz des 2-Benzolazo-4.6-bis-hydroxymercuri-phenols (S. 976) bestehenden Niederschlag abfiltriert, in das Filtrat Kohlendioxyd leitet und den entstandenen Niederschlag aus 80°/₀iger Essigsäure umkrystallisiert (DIMROTH, *C.* **1901** I, 452; *B.* **35**, 2863). — Gelbe Prismen. F: 197—198°.

4-Benzolazo-6-nitro-2-hydroxymercuri-phenol, 5-Nitro-4-oxy-3-[hydroxymercuri]-azobenzol, [5-Benzolazo-3-nitro-2-oxy-phenyl]-quecksilberhydroxyd $C_{12}H_9O_4N_3Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — Bromid $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot HgBr$. *B.* Aus dem Acetat (s. u.), gelöst in Eisessig, mit konz. Kaliumbromidlösung (SMITH, MITCHELL, *Soc.* **93**, 850). Gelblicher Niederschlag. — Acetat $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-2-nitro-phenol (S. 123) mit Mercuriacetat in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (S., M., *Soc.* **93**, 850). Gelbliches Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt nicht unter 300°. Unlöslich in allen Mitteln außer Eisessig.

4-Benzolazo-2.6-bis-hydroxymercuri-phenol $C_{12}H_{10}O_3N_2Hg_2$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — Dichlorid, 4-Benzolazo-2.6-bis-chlormercuri-phenol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(HgCl)_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen des Monoacetats $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\langle{}^{O}_{Hg}$ (s. u.) mit 5°/₀iger Kalilauge und Versetzen der heiß filtrierten Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung (SMITH, MITCHELL, *Soc.* **93**, 848). Dunkelrotes amorphes Pulver. Schmilzt nicht unterhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Dibromid, 4-Benzolazo-2.6-bis-brommercuri-phenol $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(HgBr)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem Diacetat $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(OH)(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$, gelöst in Eisessig, mit heißer konzentrierter Kaliumbromidlösung (S., M., *Soc.* **93**, 849). Braunroter Niederschlag. Schmilzt nicht unterhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Mitteln. — Monoacetat $= C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\langle{}^{O}_{Hg}$. *B.* Beim Erhitzen des Diacetats (s. u.) auf 120° (S., M., *Soc.* **93**, 848). Gelbbraunes Pulver. Färbt sich beim Erhitzen über 120° dunkel, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich in Pyridin, sehr wenig in den übrigen Lösungsmitteln. — Diacetat $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(OH)(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 4-Benzolazo-phenol (S. 96) mit einer verdünnt-essigsauren Lösung von Mercuriacetat auf dem Wasserbad (S., M., *Soc.* **93**, 847). Orangegelber Niederschlag.

[2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-bis-hydroxymercuri-phenol], 2′.4′.6′-Tribrom-4-oxy-3.5-bis-hydroxymercuri-azobenzol $C_{12}H_7O_3N_2Br_3Hg_2$, s. nebenstehende Formel. Nur als Diacetat bekannt. — Diacetat, [2.4.6-Tribrom-benzol]-⟨1 azo 4⟩-[2.6-bis-acetoxymercuri-phenol] $C_6H_2Br_3\cdot N:N\cdot C_6H_2(OH)(Hg\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 2′.4′.6′-Tribrom-4-oxy-azobenzol (S. 99) mit einer schwach essigsauren Lösung von Mercuriacetat auf dem Wasserbade (S., M., *Soc.* **93**, 849). — Rötliches Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt nicht unterhalb 300°. Sehr wenig löslich in allen Mitteln außer Eisessig. Verliert bei 120° 1 Mol. Essigsäure.

2. Derivat des 4-Oxy-toluols (p-Kresols) $C_7H_8O = CH_3\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Benzolazo-6-hydroxymercuri-p-kresol[1]**, 6-Oxy-5-hydroxymercuri-3-methyl-azobenzol, [5-Benzolazo-6-oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberhydroxyd** $C_{13}H_{12}O_2N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur in Form von Salzen bekannt. — Chlorid $C_6H_5\cdot N:N\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot HgCl$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung des Acetats (S. 978) in Eisessig mit Kochsalzlösung (DIMROTH, *C.* **1901** I, 453; *B.* **35**, 2864; SMITH, MITCHELL, *Soc.* **93**, 851). Gelbbraune Nadeln

[1]) Bezifferung der vom Namen „p-Kresol" abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

(aus viel Alkohol). F: 249° (Zers.) (D.), 246—248° (Zers.) (S., M.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (D.). Siedende Salzsäure liefert Benzolazo-p-kresol (S. 136). — Acetat $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kuppeln von [6-Oxy-3-methyl-phenyl]-quecksilberacetat (S. 963) mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung und Umkrystallisieren des hierbei entstandenen Niederschlags aus wenig Eisessig (DIMROTH, *C.* **1901 I**, 453; *B.* **35**, 2864). Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von Benzol-azo-p-kresol (S. 136) mit einer schwach essigsauren Lösung von Mercuriacetat auf dem Wasserbade (SMITH, MITCHELL, *Soc.* **93**, 851). Rotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 269—270° (Zers.) (S., M.), 269° (Zers.) (D.). Sehr wenig löslich in allen Mitteln außer Eisessig (S., M.).

b) Derivate einer Monooxy-Verbindung $C_nH_{2n-12}O$.

2-Benzolazo-8-hydroxymercuri-naphthol-(1), [7-Benzolazo-8-oxy-naphthyl-(1)]-quecksilberhydroxyd $C_{16}H_{12}O_2N_2Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur als Acetat bekannt. — Acetat $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_5(OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Benzolazo-naphthol-(1) (S. 151) in Alkohol mit Mercuriacetat in verd. Essigsäure (MITCHELL, SMITH, *Soc.* **95**, 1433). Rotes Pulver (aus Eisessig + Alkohol). Färbt sich bei 180° dunkel und schmilzt bei 208° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in allen Lösungsmitteln außer Eisessig.

OH Hg·OH / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ (Formel)

2-Benzolazo-4-nitro-8-hydroxymercuri-naphthol-(1), [7-Benzolazo-5-nitro-8-oxy-naphthyl-(1)]-quecksilberhydroxyd $C_{16}H_{11}O_4N_3Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur als Acetat bekannt. — Acetat $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_4(NO_2)(OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 2-Benzolazo-4-nitro-naphthol-(1) (S. 153) mit einer verdünnt-essigsauren Lösung von Mercuriacetat auf dem Wasserbade (M., S., *Soc.* **95**, 1435). Rot. F: 221—222°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

OH Hg·OH / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ / NO_2 (Formel)

4-Benzolazo-2-nitro-8-hydroxymercuri-naphthol-(1), [5-Benzolazo-7-nitro-8-oxy-naphthyl-(1)]-quecksilberhydroxyd $C_{16}H_{11}O_4N_3Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur als Acetat bekannt. — Acetat $C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_{10}H_4(NO_2)(OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Benzolazo-2-nitro-naphthol-(1) (S. 161) mit Mercuriacetat in alkoholisch-essigsaurer Lösung (M., S., *Soc.* **95**, 1433). Rotbraune Krystallmasse. Schwärzt sich bei 220°; ist bis 270° nicht völlig geschmolzen. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

OH Hg·OH / $O_2N \cdot$ / $C_6H_5 \cdot N:N$ (Formel)

2.4-Bis-benzolazo-8-hydroxymercuri-naphthol-(1), [5.7-Bis-benzolazo-8-oxy-naphthyl-(1)]-quecksilberhydroxyd $C_{22}H_{16}O_2N_4Hg$, s. nebenstehende Formel. Nur als Acetat bekannt. — Acetat $(C_6H_5 \cdot N:N)_2C_{10}H_3(OH) \cdot Hg \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Bis-benzolazo-naphthol-(1) (S. 161) mit Mercuriacetat in schwach essigsaurer alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (M., S., *Soc.* **95**, 1435). — Bräunlich purpurfarbiges Krystallpulver (aus einem Gemisch von Phenol und wenig Alkohol); krystallisiert gelegentlich in schwarzen, bronzeglänzenden Nadeln; erweicht bei 218°. F: 235—238° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlich-violetter Farbe.

OH Hg·OH / $C_6H_5 \cdot N:N \cdot$ / $C_6H_5 \cdot N:N$ (Formel)

XXXVI. C-Natrium-Verbindung.

Natriumphenyl C_6H_5Na s. Bd. V, S. 197.

XXXVII. C-Platin-Verbindungen.

Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_2Pt$ =

HC——CH—CH——CH·PtCl oder HC——CH—CH——CHCl
HC CH$_2$ CH—CH CH$_2$ CHCl   HC CH$_2$ CH—CH CH$_2$ CH·PtCl.

B. Aus Dicyclopentadien (Bd. V, S. 495) und Kaliumplatinchlorür in wäßr. Propylalkohol bei 14-tägigem Stehen (K. A. HOFMANN, v. NARBUTT, *B.* **41**, 1627). — Nadeln. Etwas löslich in heißem Methylalkohol. Löslich in Ammoniak.

Verbindung $C_{11}H_{15}OClPt$ =

HC——CH—CH——CH·PtCl oder HC——CH—CH——CH·O·CH$_3$
HC CH$_2$ CH—CH CH$_2$ CH·O·CH$_3$ HC CH$_2$ CH—CH CH$_2$ CH·PtCl.

B. Aus Dicyclopentadien (Bd. V, S. 495) und Kaliumplatinchlorür in verd. Methylalkohol beim mehrtägigen Stehen bei 40° (K. A. Ho., v. NA., *B.* **41**, 1626). — Blaßgelbliche Platten (aus Chloroform). Zeigt lebhafte Polarisationsfarben. Beginnt bei 190° sich zu zersetzen. Sehr wenig löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Äther. Beständig gegen siedendes Wasser. Heiße Kalilauge zersetzt langsam unter Abscheidung von Dicyclopentadien. Wird durch 20%ige Salzsäure in die Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_2Pt$ (s. o.) übergeführt.

Verbindung $C_{12}H_{17}OClPt$ =

HC——CH—CH——CH·PtCl oder HC——CH—CH——CH·O·C$_2$H$_5$
HC CH$_2$ CH—CH CH$_2$ CH·O·C$_2$H$_5$ HC CH$_2$ CH—CH CH$_2$ CH·PtCl.

B. Beim mehrtägigen Stehen eines Gemisches von Dicyclopentadien (Bd. V, S. 495) und Kaliumplatincyanür in verd. Alkohol bei 40° (K. A. Ho., v. NA., *B.* **41**, 1627). — Blaßgelbliche Prismen oder Nadeln (aus Chloroform).

Register für den sechzehnten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

Bis- siehe auch Di-

C.

D.

Di- siehe auch ***Bis-***

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* ***Bis-***

Di- *siehe auch* ***Bis-***

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

E.

F.

G.

H.

Di- siehe auch Bis-

I.

J.

K.

L.

M.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der übrigen Bände.)

Zu Band I.

Seite 144 Zeile 30—29 v. u. statt: „Aus .... **41**, 363)." lies: „Aus α-Methyl-α'-propyl-äthylenoxyd mit Phosphorpentachlorid (HENRY, *C. r.* **97**, 262)."

„ 410 „ 18 v. o. statt: „das Acetat $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ und" lies: „neben anderen Verbindungen".

„ 410 „ 29—28 v. u. streiche den Satz: „Durch Leiten ....*C. r.* **137**, 302)."

„ 803 „ 15 v. u. statt: „**Hexen-(1)-on-(4)-oxim-(5), Isonitroso-äthylallylketon** $CH_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$" lies: „**Hexen-(1)-on-(5)-oxim-(4), α-Isonitroso-α-allyl-aceton** $CH_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$".

Zu Band II.

Seite 150 Zeile 12—10 v. u. streiche den Satz: „Aus dem Acetat ...... (SAIZEW, *A.* **185**, 138)."

„ 359 „ 1 v. u. statt: „Fangkallak-Fett" lies: „Tangkallak-Fett".

„ 362 „ 19 v. u. statt: „Fangkallak-Fett" lies: „Tangkallak-Fett".

„ 378 „ 5—6 v. o. statt: „HELL, SADOMSKI, *B.* **24**, 2388" lies: „OUDEMANS, *J. pr.* [1] **89**, 217".

„ 436 „ 27 v. u. hinter: „***mit unbekannter Lage der Doppelbindung***" füge ein: „, ***Isohydrosorbinsäure***".

„ 685 „ 11 v. o. nach: „bromid" schalte ein: „und Brom".

„ 685 „ 14 v. o. statt: „Phosphorpentachlorid" lies: „Phosphorpentabromid und Brom".

„ 685 „ 19 v. o. nach: „Phosphorpentabromid" schalte ein: „und Brom".

„ 698 „ 5—6 v. o. statt: „Durch Erhitzen von .... *Soc.* **69**, 1495)." lies: „Durch Erhitzen von δ-Methyl-pentan-α.α.γ-tricarbonsäure (S. 834) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1495) oder von δ-Methyl-pentan-α.γ.γ-tricarbonsäure (S. 833) (HEINKE, PERKIN, *Soc.* **69**, 1507)."

„ 730 „ 19 v. o. statt: „Schmelzpunkt 280—286°" lies: „Siedepunkt 280—286°".

„ 794 „ 11 v. u. statt: „*A.* **346**, 80" lies: „*A.* **346**, 17".

„ 796 „ 4 v. o. statt: „PCl_5" lies: „PBr_5".

Zu Band III.

Seite 353 Zeile 13—12 v. u. streiche: „Zersetzlich (FR., *M.* **17**, 98)."

„ 640 „ 4 v. o. statt: „*Bl.* [3] **25**, 1011" lies: „*Bl.* [3] **35**, 1011".

Zu Band IV.

Seite 550 Zeile 25 v. o. statt: „von Äthylphenyltetrazon $C_6H_5\cdot N:N\cdot NH\cdot NH\cdot C_2H_5$ oder $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot NH_2$ (Syst. No. 2248) (F., T.)" lies: „des Äthylphenyltetrazens $C_6H_5\cdot N:N\cdot N(C_2H_5)\cdot NH_2$ (Syst. No. 2248) (F., T.; vgl. WOHL, SCHIFF, *B.* **33**, 2744)".

„ 639 „ 16—14 v. u. statt: „(G.)" lies: „(G., *G.* **24** I, 320)".

Zu Band V.

Seite 137 Zeile 28—29 v. o. statt: „Im Muskatnußöl (WALL., *A.* **227**, 228;“ lies: „Im Macis- bezw. Muskatnußöl (WALL., *A.* **252**, 105;“.
„ 137 „ 31 v. o. statt: „*Ar.* **233**“ lies: „*Ar.* **230**“.
„ 227 „ 18 v. o. statt: „*B.* **42**, 3827“ lies: „*B.* **42**, 3832“.
„ 248 „ 8 v. u. statt: „Sodalösung“ lies: „Soda“.
„ 251 „ 22 v. u. statt: „2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumacetat“ lies: „2.4.6-Tribrom-benzoldiazoniumsulfat“.
„ 304 „ 18 v. u. statt: „*G.* **4**, 334“ lies: „*G.* **4**, 345“.
„ 365 „ 26 v. o. statt: „Natrium“ lies: „Natriumamalgam“.
„ 365 „ 27 v. o. vor: „(J.)“ schalte ein: „und Bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-quecksilber (Syst. No. 2340)“.
„ 420 „ 2 v. u. statt: „April **1908**, S. 13“ lies: „April **1908**, S. 113“.
„ 494 „ 30 v. o. hinter: „509, 521)“ füge zu: „und Tetrahydronaphthylenoxyd (Syst. No. 2367) (B., LOD., *A.* **288**, 90)“.
„ 510 „ 10 v. o. statt: „*Soc.* **79**, 1140“ lies: „*Soc.* **79**, 1149“.
„ 578 „ 2 v. o. streiche: „Wasser oder“.
„ 578 „ 3 v. o. streiche: „*J.* **1864**, 435;“.
„ 610 „ 27 v. o. statt: „2 Mol.-Gew.“ lies: „1 Mol.-Gew.“
„ 610 „ 28 v. o. statt: „1 Mol.-Gew.“ lies: „2 Mol.-Gew.“
„ 717 „ 8 v. o. nach: „$[C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C =]_2$“ füge hinzu: „(WOHL)“.
„ 750 „ 8 v. o. statt: „$AlCl_3$“ lies: „$AlBr_3$“.
„ 763 „ 22 v. o. statt: „Tetraphenyldiphenylenpropylenoxyd“ lies: „Tetraphenyl-diphenylentrimethylenoxyd“.

Zu Band VI.

Seite 185 Zeile 17 v. o. statt: „*B.* **11**, 116“ lies: „*B.* **11**, 1161“.
„ 416 „ 15 v. o. vor: „Durch“ schalte ein: „Neben p.p-Ditolylsulfid aus diazotiertem p-Toluidin und Natriumsulfid (PURGOTTI, *G.* **20**, 30).“
„ 497 „ 8 v. u. statt: „*A. ch.* [8] **15**, 515)“ lies: „*A. ch.* [8] **15**, 5, 15)“.
„ 508 „ 27 v. u. statt: „m-Tolylmagnesiumbromid“ lies: „m-Tolubenzylmagnesiumbromid“.
„ 561 „ 3 v. o. statt: „alkoh. Kali“ lies: „wäßr. Kalilauge“.
„ 683 „ 14 v. u. statt: „Benzylmagnesiumbromid“ lies: „Benzylmagnesiumchlorid“.
„ 687 „ 17 v. o. statt: „Benzylmagnesiumbromid“ lies: „Benzylmagnesiumchlorid“.
„ 693 „ 29 v. u. statt: „Benzylmagnesiumbromid“ lies: „Benzylmagnesiumchlorid“.
„ 961 „ 28 und 26 v. u. statt: „*Gildem.-Hoffm.* **3**“ lies: „*Gildem.-Hoffm.* **2**“.
„ 963 „ 12 v. u. statt: „April **1899**, 31“ lies: „April **1906**, 45; *C.* **1906** I, 1498“.
„ 964 „ 11 v. o. statt: „HCl“ lies: „KCl“.
„ 1160 „ 11 v. u. streiche: „überschüssigem“.
„ 1173 „ 11 v. o. nach: „(s. o.)“ füge hinzu: „mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Erhitzen des Reaktionsprodukts“.

Zu Band VII.

Seite 410 Zeile 15—14 v. u. statt: „entstehen rote Küpenfarbstoffe“ lies: „entsteht [Acenaphthen-(1)]-[thionaphthen-(2)]-indigo (Syst. No. 2488)“.
„ 485 „ 19 v. u. statt: „280°“ lies: „250°“.
„ 522 „ 3—4 v. o. streiche: „Goldgelbe Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther. —“
„ 535 „ 17 v. o. statt: „FUSS“ lies: „FECHT“.

Zu Band VIII.

Seite 185 Zeile 2 v. u. statt: „[**p-Tolyl-(4-acetoxy-**“ lies: „[**p-Tolyl-(2-acetoxy-**“.
„ 358 „ 25, 12 und 9 v. u. statt: „Benzonaphthopyran“ lies: „Benzonaphthopyron“.

Zu Band IX.

Seite 236 Zeile 23 v. o. statt: „Natrium“ lies: „Natriumäthylat“.
„ 360 „ 8 v. u. statt: „Brom“ lies: „Wasserstoff“.
„ 374 „ 3 v. u. nach: „o-Azoxybenzonitril“ füge hinzu: „(REI., GR.)“.

Seite 469 Zeile 2 v. o. statt: „Syst. No. 2747“ lies: „Syst. No. 2748“.
„ 562 „ 22—21 v. u. statt: „(P., F.)“ lies: „(P., SP.)“.
„ 576 Anm. statt: „1432“ lies: „818“.
„ 581 Zeile 13 v. o. statt: „*A.* **227**“ lies: „*A.* **221**“.
„ 582 „ 3 v. o. statt: „*A.* **227**“ lies: „*A.* **221**“.
„ 811 „ 5 v. u. statt: „Piperidin“ lies: „Pyridin“.
„ 820 „ 15 v. o. statt: „$Ag_2C_8O_4Cl_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (GR., *A.* **149**, 20).“ lies: „$Ag_2C_8O_4Cl_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser; in kochendem nur wenig mehr als in kaltem (GR., *A.* **149**, 20; E. G. BECKETT, Privatmitteilung).“
„ 962 „ 10 v. u. statt: „142°“ lies: „124°“.

Zu Band X.

Seite 57 Zeile 29 v. u. statt: „Natriumnitratlösung“ lies: „Natriumnitritlösung“.
„ 289 „ 28—27 v. u. streiche: „auf 120°“.
„ 348 „ 11 v. o. statt: „100 ccm“ lies: „10 ccm“.
„ 378 „ 27 v. o. statt: „*Soc.* **87**“ lies: „*Soc.* **85**“.
„ 426 „ 22 v. o. statt: „1 H_2O“ lies: „$^1/_2$ H_2O“.
„ 426 „ 38 v. o. statt: „p = 0,2857“ lies: „p = 1,57“.
„ 573 „ 23 v. u. statt: „***[β-propionsäure]***“ lies: „***[α-propionsäure]***“.
„ 724 „ 22 v. u. statt: „α.δ-Dibenzoyl-octan“ lies: „α.ϑ-Dibenzoyl-octan“.
„ 759 „ 1 v. o. statt: „***α-Oxo-4-methyl-***“ lies: „***α-Oxo-4′-methyl-***“.
„ 874 „ 7 v. u. statt: „(S. 737)“ lies: „(S. 739)“.
„ 991 „ 24, 26 und 27 v. o. statt: „*Soc.* **1**“ lies: „*Soc.* **16**“.

Zu Band XI.

Seite 41 Zeile 3 v. u. statt: „Isobutylamin“ lies: „Diisobutylamin“.
„ 64 „ 2 v. u. statt: „3-Chlor-sulfonyl-phenyljodidchlorid“ lies: „3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid“.
„ 207 „ 24 v. o. statt: „Kaliumcarbonatlösung“ lies: „Kali“.
„ 271 „ 29 v. u. statt: „D. R. P. 1486“ lies: „Deutsche Patentanmeldung D. 149 [1883]“.
„ 286 „ 10—9 v. u. streiche: „oder mit Alkohol (NIETZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 44)“.

Zu Band XII.

Seite 68 Zeile 32 v. u. statt: „*J.* **1866**, 381“ lies: „*Z.* **1866**, 381“.
„ 69 „ 5 v. o. streiche: „festem“.
„ 300 „ 19 v. u. statt: „1 Mol.-Gew.“ lies: „2 Mol.-Gew.“ und statt: „2 Mol.-Gew.“ lies: „1 Mol.-Gew.“
„ 300 „ 18 v. u. füge zu: „— Krystalle (aus Benzol). **F**: 110°.“
„ 304 „ 10 und 6 v. u. statt: „*Chem. N.* **81**, 44“ lies: „*Chem. N.* **82**, 44“.
„ 581 „ 13 v. o. statt: „Diaminoazobenzol“ lies: „Diazoaminobenzol“.
„ 847 „ 7 v. o. nach: „(Bd. VI, S. 366)“ füge hinzu: „NEVILE, WINTHER, *B.* **15**, 2978; vgl. NOELTING, *B.* **37**, 2560“.
„ 1213 „ 4 v. u. statt: „2,3“ lies: „3,2“.
„ 1308 „ 2 v. u. statt: „*Soc.* **81**, 1380“ lies: „*Soc.* **81**, 98, 1380“.

Zu Band XIII.

Seite 539 Zeile 12 v. o. statt: „$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2S \cdot O \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$“ lies: „$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3S \cdot O \cdot Hg \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$“.
„ 677 „ 2 v. o. nach: „PAUL“ füge hinzu: „, *Z. Ang.* **10**, 24“.

Zu Band XIV.

Seite 389 Zeile 23 v. o. statt: „$C_9H_{11}O_2N$“ lies: „$2C_9H_{11}O_2N$“.
„ 460 „ 27 v. o. statt: „**rechtsdrehender**“ lies: „**linksdrehender**“.
„ 460 „ 32 v. o. statt: „+88,95°“ lies: „—88,95° (WEICHHOLD, Dissertation [Berlin 1909], S. 19; MCKENZIE, WILLS, *Soc.* **127** [1925], 289)“.
„ 577 „ 24 v. o. statt: „*C.* **1909**“ lies: „*C.* **1905**“.

Seite 649 nach Textzeile 1 v. u. schalte ein: „**2-Methylnitrosamino-phenylglyoxylsäure, N-Nitroso-N-methyl-isatinsäure** $C_9H_8O_4N_2$ = $ON\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$. *B.* Man löst 1-Methyl-isatin (Syst. No. 3206) in verd. Natronlauge, fügt zu der Lösung die berechnete Menge Natriumnitrit und gießt das Gemisch in verdünnte, stark gekühlte Schwefelsäure; man schüttelt mit Äther aus (SCHAD, *B.* **26**, 218). — Gelblichweiße Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei 107° unter Zersetzung. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion."
„ 877 Zeile 18 v. o. statt: „D. R. P. 119576" lies: „D. R. P. 119756".
„ 933 Spalte 3 Zeile 30 v. o. statt: „$C_{33}H_{28}O_7N_3Cl_2$" lies: „$C_{33}H_{23}O_7N_3Cl_2$".

Zu Band XV.

Seite 12 Zeile 26 v. o. statt: „**N-[2-Brom-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**" lies: „**N-[4-Brom-phenyl]-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**".
„ 12 „ 31 v. o. statt: „**O-Acetyl-N-phenyl-N-[2-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**" lies: „**O-Acetyl-N-phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin**".
„ 101 Textzeile 19 v. u. statt: „*A.* **190**, 276" lies: „*A.* **190**, 94".
„ 448 Zeile 15 v. o. statt: „100°" lies: „105°".
„ 504 „ 3 v. o. statt: „4-o-Toluolazo...." lies: „3-o-Toluolazo....".
„ 633 „ 16 v. o. hinter: „Aus" füge hinzu: „3 g".
„ 644 Textzeile 24 v. u. statt: „Bd. XIII, S. 720" lies: „Bd. XIV, S. 720".
„ 669 Spalte 3 Zeile 16—17 v. o. sind zu streichen.
„ 670 „ 1 zwischen Zeile 2 und 3 v. o. schalte ein: „— hydrazobenzol 603, 608."
„ 699 „ 2 Zeile 27 v. u. statt: „— hydrazin 561, 568." lies: „Naphthylhydrazin 561, 568."

Zu Band XVI.

Seite 100 Zeile 5 v. o. statt: „*B.* **25**, 846" lies: „*B.* **28**, 846".

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.